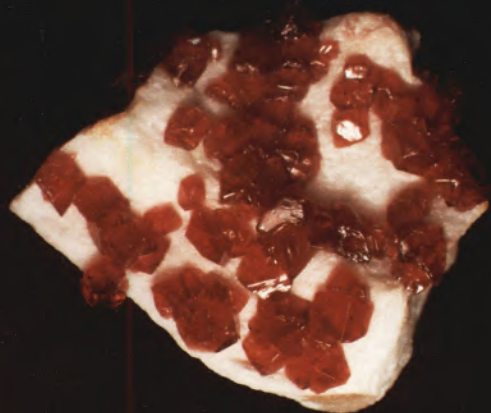


# QUÍMICA

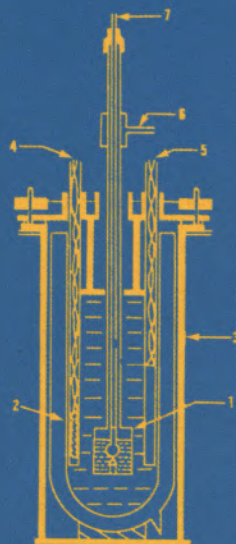
BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



## "On the Rocks"



## Técnicas calorimétricas



ACADEMIA POLYTECHNICA DO PORTO  
(Segundo uma photographia moderna)

## Camilo e a Química

# HÁ TRÊS GERAÇÕES QUE PORTUGAL CRESCE CONNOSCO



Desde finais do século passado que milhares de portugueses nascem e crescem com a qualidade Nestlé. Qualidade que os acompanha a partir dos primeiros passos, através da mais variada gama de produtos alimentares. E qualidade que, geração após geração, os leva a preferir sempre Nestlé, contribuindo para que, também nós, vamos crescendo com os portugueses. Nestlé. Crescendo consigo.

Nestlé Portugal, S.A.

## QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade de:  
Sociedade Portuguesa de Química  
ISSN 0870-1180  
Registo na DGCS n.º 101 240 de 28/9/72  
Depósito Legal n.º 51 420/91  
Publicação Trimestral  
N.º 53 - Abril-Junho 1994

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

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

**Director-Adjunto**  
Herminio Diogo

**Redactora**  
Helena Pais Costa

**Direcção Gráfica**  
Luís Moreira

**Secretária de Redacção**  
Cristina Campos

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

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

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

**Tratamento de texto**  
Cristina Cardoso, Carmen Alves

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

Tiragem: 3800 exemplares

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

Distribuição gratuita aos sócios da SPQ

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

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

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

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

2 notícias

4 notícias SPQ

5 notícias IUPAC

6 opinião

Até quando a Disciplina de Físico-Químicas nos Planos Curriculares do Ensino Básico

A. CORREIA CARDOSO

O Flogisto na Génese das teorias de Lavoisier

BEATRIZ L. A. MAGALHÃES e A. M. AMORIM DA COSTA

9 bicentenário

Influencing Governments 15 artigos

J. M. WARD

Activação C-H por via organometálica 19

CARLOS C. ROMÃO

A Energia 30

JORGE VALADARES

Biosensores Electroquímicos 43

M. J. F. REBELO

Instável 47

ROALD HOFFMANN

"On the Rocks" 50 ensino

CLEMENTINA TEIXEIRA, ANTONIETA SANTANA e CONCEIÇÃO MESQUITA

Quatro horas de Química 56 antologia

CAMILO CASTELO BRANCO

59 novos produtos

Técnicas Calorimétricas 63 técnicas experimentais

MÁRIA DAS DORES M. C. RIBEIRO DA SILVA

71 publicações

72 correspondência

## O Laboratório Escolar CIBA



CIBA-GEIGY

Em 16 de Agosto de 1993, o gigante químico-farmacêutico CIBA, inaugurou oficialmente em Basileia, Suíça, uma experiência de interacção Indústria-Escola de

grande alcance: O Laboratório Escolar CIBA. A descrição que seguidamente se faz desta iniciativa resulta do dossier (em alemão) que nos foi enviado pela

própria CIBA-mãe, na pessoa do Dr. R. Darms.

O Laboratório Escolar CIBA tem os seguintes objectivos:

- Despertar nos estudantes jovens o interesse e a alegria pelo contacto com temas de Química, Física e Biologia;
- Permitir aos jovens uma "espreitadela" ao mundo industrial e concienzializarem-se da sua problemática;
- Transmitir conhecimentos e sensibilizar os jovens nos domínios da protecção ambiental e do comportamento dos consumidores.

Para concretizar estes propósitos, a CIBA coloca à disposição das escolas secundárias (liceais e técnicas) um laboratório totalmente equipado (24 postos de trabalho, com hottes, vácuo, ar comprimido, etc.) e um corpo técnico responsável pela concepção

das experiências necessárias e sua adaptação, esta conjuntamente com o professor de cada turma, aos diversos níveis de conhecimentos dos alunos visitantes (2000 alunos/ano entre os 10 e 15 anos de idade). Os ensaios são executados pelos próprios alunos, sob a orientação do seu professor, pelo que o laboratório é uma extensão da sala de aula e não apenas mais um local de excursão. Em vez de experiências espectaculares e fugazes, opta-se por um conjunto coerente de experiências inscritas num tema unificador. Os dez temas disponíveis foram escolhidos numa perspectiva de "círculo da vida", como a Água, o Solo, a Alimentação, os Materiais Sintéticos, a Floresta, etc. e o seu tratamento é feito em três facetas de peso equivalente: o laboratório/ciência, o ambiente e a cultura. Trata-se pois de uma



### Equipamento de Laboratório

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

### Vidros e Plásticos de Laboratório

Distribuidores NORMAX

### Material Didáctico

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

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

## Postdoctoral position

Several post-doctoral positions are available within a **Human Capital and Mobility Network** of the Commission of the European Communities, involved in the studies of "Functional Materials Organized at Supramolecular Level". The network consists in 13 groups which individually have an expertise with respect to at least one important aspect of Polymer Functional (electronic, optical) Materials such as synthesis, characterization, fundamental physics (theory and experiments) and device physics.

The participating groups are — *Belgium*: Univ. Mons (Prof. Brédas), Univ. Liège (Prof. Jérôme); *France*: Paris: Univ. P. & C. Curie (Prof. Brochard-Wyart), C.N.R.S. (Dr. Schott); *Thiais*: C.N.R.S. (Dr.

Rei Vilar, Dr. Garnier); *Univ. Pau* (Prof. Montfort); *Germany*: Max-Planck Institute, Mainz (Prof. Wegner, Dr. Stamm); *Portugal*: Univ. Lisbon (Prof. Lopes da Silva); *Greece*: FORTH, Heraklion (Prof. Anastasiadis); *United Kingdom*: Univ. Glasgow (Dr. Affrossman), Univ. Cambridge (Dr. Friend); *Netherlands*: Univ. Groningen (Prof. Hadziioannou).

The candidates must originate from a country from the European Union.

Applications and enquiries to Professor G. Hadziioannou, Department of Polymer Chemistry, University of Groningen, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen (The Netherlands), tel. +3150 634300, fax +3150 634400, Internet HADZII@CHEM.RUG.NL.

aposta que combina as vantagens de um ensino participado e não magistral com a necessidade de um posicionamento cada vez mais transparente e honesto da indústria química perante a sociedade que passa também pela contribuição desta na formação de cidadãos conhecedores dos seus problemas e criticamente atentos às suas soluções.

Entre nós, iniciativas semelhantes não parecem infelizmente viáveis. Mas de um empreendimento deste vulto à inacção completa, existe toda uma gradação de possibilidades. Aqui fica o apelo à nossa indústria, para que divulgue as suas actividades e projectos.

C. Romão / MNBS

## Simpósio Internacional "Josef Loschmidt"

Cem anos depois da morte do grande cientista Josef Loschmidt, a Sociedade Austriaca de Química

vai promover a realização de um simpósio internacional que terá lugar em Viena, em Junho de 1995.

## Eurolights I - Light on Organized Molecular Systems

A cidade grega de Salónica vai acolher, de 7 a 11 de Novembro de 1994, o encontro Eurolights I, dedicado ao estudo da interacção da luz com os sistemas moleculares organizados.

Participarão especialistas em engenharia molecular, fotoquímica, fotofísica, física e química, sendo este encontro (que conta entre os seus organizadores, e em representação de Portugal, com a Prof.<sup>a</sup> Silvia Costa, IST) uma excelente oportunidade para jovens cientistas ou

estudantes poderem conhecer os mais reputados especialistas internacionais nestas matérias, dispondo os primeiros de condições especiais de participação.

Os interessados em participar e/ou em receber informações adicionais poderão contactar com Dr. Jean-Pierre Lemaitre, Universidade P. & M. Curie, DRP, Tour 22, 4, Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, França (tel: 00 33 1 44274266 - fax: 00 33 1 44273882).

Os interessados poderão contactar directamente o secretariado do encontro através da Sociedade

Austriaca de Química -1010 Viena, Nibelungengasse, 1 1, telefones 00 22 2 5874249 /5873980/5878966.



### EQUIPAMENTO DE LABORATÓRIO

Agitadores magnéticos com e sem aquecimento  
Placas de aquecimento  
Agitadores de hélice  
Agitadores mecânicos (mov. orbital / horizontal)  
Micro-moinhos  
Dispensores / homogeneizadores (ultra-turrax)  
Viscosímetros  
Banhos termostáticos / termostatos imersão

Banhos maria com e sem agitação  
Bombas peristálticas  
Destiladores / evaporadores rotativos  
Medidores de temperatura  
Reactores de laboratório  
Câmaras de decomposição  
Calorímetros

#### DISTRIBUIDORES EM PORTUGAL

**EN** EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE E ENSAIO, LDA.

PORTO: Rua de Real, 1210 - A/B - Moreira - Guarda - Tels. (02) 948 69 05 - 948 68 68 - 948 68 47 - Fax (02) 948 61 32 - 4470 MAIA

LISBOA: Campo Mártires da Pátria, 110 - 1.º - Tels. (01) 352 72 93 - 356 04 54 - 352 85 41 - Fax (01) 352 87 52 - 1100 LISBOA



## Assembleia Geral da SPQ

A Assembleia Geral da Sociedade Portuguesa de Química, reunida na Universidade de Aveiro em 6 de Abril último, procedeu à eleição dos seus Corpos Directivos, com os seguintes resultados:

### **Presidência**

Doutor Sebastião José Formosinho Sanches Simões, FCTUC (*Presidente*)  
Doutor José Dias Lopes da Silva, IST-UTL (*Vice-Presidente*)

### **Mesa de Assembleia Geral**

Doutora Maria Alzira Bessa Almostrer Moura Ferreira, FCUL (*Presidente*)  
Doutor António José Venâncio Ferrer Correia, UA (*1.º Secretário*)  
Doutora Fernanda Madalena de Abreu da Costa, FCUL (*2.º Secretário*)

### **Conselho Fiscal**

Doutor António de Campos Pires de Matos, ICEN (*Presidente*)  
Doutor João Paulo Arriegas Estevão Correia Leal, ICEN (*Secretário*)  
Doutora Maria Agostinha Ribeiro de Matos, FCUP (*Relator*)

### **Conselho Executivo**

Doutor José Manuel Gaspar Marinho, IST-UTL (*Secretário-Geral*)

Doutor Mário Nuno de Matos Sequeira Berberan e Santos, IST-UTL (*Secretário-Geral Adjunto*)  
Eng. António Gonçalves da Silva, Colgate-Palmolive (*Secretário-Geral Adjunto*)  
Doutora Laura Maria de Ramos da Costa Ilharco Almeida Santos, IST-UTL (*Tesoureira*)

Os eleitos entrarão em funções em Janeiro de 1995.

## Colóquio sobre o ensino de Química nas Universidades Portuguesas

Organizado pela Sociedade Portuguesa de Química, decorreu na Curia, em 17 e 18 do corrente mês de Junho, um colóquio sobre o ensino da Química (Licenciaturas em Química,

Bioquímica e Engenharia Química). Teve a participação de representantes de todos os departamentos de Química, Bioquímica e Engenharia Química do país.

O colóquio tornou-se necessário, numa altura em que a carreira docente, as admissões de docentes e as alterações curriculares estão na ordem do dia.

Foram ainda discutidas as recentes orientações do Ministério da Educação e a estrutura das bibliotecas universitárias.

No próximo *Química* será dada notícia mais desenvolvida.

## Resíduos Químicos na Água e no Ambiente

O Núcleo de Formação Contínua da SPQ irá realizar cursos de curta duração sobre o tema em epígrafe, ministrados por monitores da Sociedade Americana de Química, nas instalações do departamento de Química do Instituto de Ciências e Engenharia Nuclea

res do INETI, em Sacavém.

Proferidos em inglês, estes cursos serão destinados a responsáveis por laboratórios de química, professores, estudantes, investigadores, gestores, técnicos e especialistas de qualidade e saúde e responsáveis por serviços de saneamen-

to e serviços municipalizados, estando já apontada como data provável de início o último trimestre do corrente ano. Os temas a abordar serão (num total de 16 horas cada):

Química Analítica de Contaminantes de Águas de Superfície e Subterrâneas, Gestão de

Resíduos Laboratoriais, Análise de Água e de Resíduos por Métodos U.S. EPA e Técnicas de Preparação e de Análise de Amostras Ambientais.

Mais informações poderão ser obtidas contactando o Núcleo, Estrada Nacional 10, 2686 Sacavém Codex, fax 9550117.

## VIII Encontro Luso-Galego de Química

A delegação do Porto da Sociedade Portuguesa de Química, o Colégio Oficial de Químicos e a Associação Nacional de Químicos da Galiza organizam o VIII Encontro Luso-Galego de Química, que terá lugar no Porto, de 23 a 25 de Novembro de 1994, este ano subordinado ao tema "Química e Ambiente".

O programa inclui conferências plenárias e sessões de apresentação de comunicações orais sobre todos os aspectos fundamentais e aplicados nas seguintes áreas:

- Metodologias Analíticas
- Processos Biológicos
- Águas Naturais e Residuais
- Química de Solos
- Resíduos Sólidos
- Contaminação Atmosférica
- Incêndios Florestais
- Gestão e Engenharia do Meio Ambiente.

Por outro lado, durante este encontro será atribuído o Prémio Científico Luso-Galego de Química 1994 para Jovens Investigadores, cujo regulamento poderá ser solicitado ao Colégio de Químicos de Vigo.

A Comissão Organizadora aceitará comunicações de inscritos no encontro sobre os temas propostos até 8 de Outubro, devendo estas ter uma extensão de duas páginas A4 dactilografadas a 1,5 espaços, ocupando um rectângulo de 15 x 23 cm, e ser apresentadas em papel branco, escritas em letra "Elite" n.º 12 ou impressas em impressora laser, pois não se aceitarão impressões por pontos.

A taxa de inscrição é de Esc. 15 000\$00 para sócios da SPQ, ANQUE e Colégio de Químicos e de Esc. 25 000\$00

para outros participantes, desde que efectuadas até 31 de Outubro. Depois desta data, os montantes atrás referidos serão acrescidos de uma sobretaxa de 50%. Mediante solicitação prévia, um número limitado de estudantes não licenciados poderá participar mediante o pagamento de apenas 7 500\$00.

Para mais informações, contactar a SPQ / Porto ou o Dr. J. L. Faria, DEQ, Faculdade de Engenharia do Porto, 4099 Porto Codex, tel 02 317105, fax 02 318787.



## I Encontro Nacional de Química Orgânica

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

Sociedade Portuguesa de Química e pelo Departamento de Química da Universidade do Minho. O encontro, de que se dá notícia para início da prepara-

ção dos trabalhos, contará com conferências plenárias proferidas por professores portugueses e estrangeiros, bem como com comunicações

diversas em cartaz ou orais.

Para mais informações contactar a comissão organizadora, a/c Prof. Hernâni L.S. Maia, U.M.

## Novo Sócio Colectivo

A Firma PARALAB - Equipamentos Industriais e de Laboratório, Lda., com sede na R. do Bonjardim, 372, Porto, que

se dedica à distribuição de equipamento científico e consultoria, é desde Março de 1994 sócio colectivo da SPQ.

## Errata

No último número de *Química*, foram detectadas as seguintes incorrecções:

- LEGENDA DA CAPA (cimo da pág. 1): Em vez de "rendimentos anuais", deve ler-se "rendimentos mensais".

- DEPOIMENTO "QUALIDADE E CERTIFICAÇÃO". O seu autor foi o Eng.º Celestino Américo Fernandes, director do Laboratório da Gás de Portugal, S.A. Ao Eng.º Celestino Fernandes e à GDP, as nossas desculpas.



## Pure and Applied Chemistry

### 65 (10) (1993)

#### 2145

Invited lectures presented at the 2nd International Symposium on Surface Chemistry. Adsorption and Chromatography held in Moscow, Russia: 29 June- 3 July 1992

#### 2291

Nomenclature of kinetic methods of analysis (IUPAC Recommendations 1993).

#### 2299

Pesticides report 30: Use of isolated cells to study the metabolism of agrochemicals in animals (Technical Report)

### 65 (11) (1993)

#### 2313

Plenary lectures presented at the 18th International Symposium on Macrocyclic Chemistry held in Enschede, Netherlands: 27 June-2 July 1993

#### 2361

Depth of origin of sputtered atoms (Technical Report)

#### 2373

Nomenclature for liquid-liquid distribution (solvent extraction) (IUPAC Recommendations 1993)

#### 2397

Nomenclature for supercritical fluid chromatography and extraction (IUPAC Recommendations 1993)

#### 2405

Nomenclature and terminology for analytical pyrolysis (IUPAC Recommendations 1993)

### 65 (12) (1993)

#### 2411

Plenary and invited lectures presented at the 3rd International Symposium on Analytical Chemistry in the Exploration, Mining and Processing of Materials held in Sandton, South Africa.

#### 2503

Plenary lectures presented at the 23rd International Conference on Solution Chemistry held in Leicester, UK: 15-21 August 1993

#### 2613

Mutual diffusion coefficients in aqueous electrolyte solutions (Technical Report).

#### 2641

Kinetics of composite reactions in closed and open flow systems (IUPAC Recommendations 1993).

### 66 (1) (1994)

#### 1

Plenary lectures presented at the 3rd International Symposium on Protein Structure-Function Relationship held in Karachi, Pakistan, 9-12 January 1993

#### 117

Biochemical engineering in biotechnology (Technical Report)

#### 137

Assessment of uncertainties in the projected concentrations of methane in the atmosphere (Technical Report)

### 66 (2) (1994)

#### 201

Plenary lectures presented at IMEBORON VIII - Eighth International Meeting on Boron Chemistry, Knoxville, USA, 11-15 July 1993

#### 273

Reporting of stable hydrogen, carbon, and oxygen isotopic abundances (Technical Report).

#### 277

Analyte isolation by solid phase extraction (SPE) on silica-bonded phases: Classification and recommended practices (Technical Report).

#### 305

Applications of accelerator mass spectrometry in analysis of trace isotopes and elements (Technical Report).

#### 335

Pesticides report 31: Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products (Technical Report).

#### 357

Measurement of total nickel in body fluids: Electrothermal atomic absorption methods and sources of preanalytic variation (Technical Report).

# Até quando a Disciplina de Físico-Químicas nos Planos curriculares do Ensino Básico e Secundário?

A. CORREIA CARDOSO\*

«Se eu tivesse hoje, em Outubro de 1993, que desenhar alguns aspectos da reforma curricular, da gestão, da própria lei das bases ou da formação de professores, fá-lo-ia com certeza de forma substancialmente diferente da que está hoje a ser implementada. Não porque seja um catavento e esteja a mudar de ideias todos os dias, mas porque a dinâmica cultural, económica e institucional é hoje de tal forma que não se compadece com uma reforma que dura dez anos» (Roberto Carneiro, ex-ministro da Educação, "Público" edição de 24/10/93).

1. A pouco tempo da generalização dos novos programas da componente de Química da disciplina de Físico-Químicas (8º e 10º anos, no próximo ano lectivo) a situação existente é, no mínimo, preocupante face às expectativas criadas. Por um lado, grande número de professores continuam a desconhecer os programas. Os poucos que os conhecem sentem dificuldades em acompanhar as mudanças. Os que já há algum tempo o têm ensinado na sua fase experimental acumulam rotinas\*\*. Por outro lado, dá-se conta que programas já em fase de generalização, designadamente do 5º e 6º anos do 2º ciclo de Ciências da Natureza e do 8º ano do 3º ciclo da disciplina de Ciências Naturais do ensino básico, EB, desenvolvem conteúdos químicos que, grosso modo, ultrapassam 50% dos que constituem os novos programas do 8º e 9º anos de Química, remetendo esta para uma disciplina revestida de características académicas, como tem sido tradicional.

Perante um tal quadro, presentem-se obstáculos ao desenvolvimento dos programas da componente de Química principalmente a nível do 8º e 9º anos do 3º ciclo do EB.

A disciplina de Físico-Química, a este nível, prossegue três dimensões gerais: a «dimensão pessoal», a «dimensão das aquisições básicas e intelectuais fundamentais» e a «dimensão para a cidadania». Qual a abordagem a tomar, em termos de adequabilidade aos novos programas de Química, de modo a garantir a integração das dimensões referidas? A resposta não é fácil. Existem diversos factores impeditivos\*\*\*. Destacamos o que se prende com a grande preocupação, em qualquer dos programas, na articulação com a Física com a qual a

Química tem sem dúvida algumas ligações de oportunidades, mas minimizando-se as ligações cada vez mais importantes da Química às Ciências da Terra e da Vida.

Aliás a falta de articulação entre a Química e as Ciências da Natureza e Ciências Naturais a nível do EB e as Ciências da Terra e da Vida a nível secundário, ES, foi um dos maiores problemas com que os respectivos professores se debateram nos programas anteriores. Damos conta que continua a manter-se, agravando-se mesmo, nos programas em implementação.

Atente-se em dois exemplos respigados de manuais, com base nos novos programas, de Ciências da Natureza do 5º e 6º anos do EB.

O exemplo integra-se no Tema: A água, o ar, as rochas e o solo — materiais terrestres, suportes da vida... A água como solvente. Diversidade de materiais dissolvidos na água.

Não há qualquer objecção a referenciar, a este nível, dos termos "solução", "soluto", "substâncias solúveis e insolúveis". Contudo, quando se passa à respectiva aplicação, parece-nos não ser conveniente o tipo de actividade como a referida. Fala-se de "substâncias" dissolvidas, na importância de "elementos" para concluir sobre a diversidade de "materiais" que se dissolvem na água. Uma grande confusão! É bem sabido que o rótulo refere as espécies iónicas correspondentes a compostos (sais) que se dissolvem em água (sódio e

## APLICA O QUE APRENDESTES

1. Os rótulos A e B referem-se às substâncias dissolvidas em dois tipos de águas.

1.1 Explica a razão pela qual se considera que:  
- as águas A e B constituem duas **soluções**;  
- as soluções A e B são **diferentes**.

1.2 As águas A e B, além de outros solutos, contêm **fluor** e **cálcio**.

1.2.1 Investiga a importância destes elementos para a saúde.

1.2.2 Faz um relatório das informações colhidas.

1.3. Descobre, em rótulos de garrafas de água mineral ou de mesa, a composição das respectivas águas.

1.4 A partir da análise da composição química das águas A e B e de outras que conheças, que **conclusão** podes tirar relativamente à **diversidade** de materiais que se dissolvem na água?

ÁGUA A	
	mg/l
Bicarbonato.....	2013
Sódio.....	530
Cálcio.....	150
Fluoreto.....	2
Silica.....	67

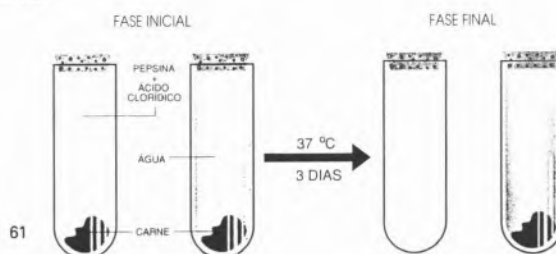
ÁGUA B	
	mg/l
Bicarbonato.....	7,9
Sódio.....	5,6
Cálcio.....	1,4
Fluoreto.....	0,05
Cloreto.....	5,3
Sulfato.....	3,3
Magnésio.....	0,6
Potássio.....	0,7
Silica.....	9,0

## INVESTIGAÇÃO

### MATERIAL

! tubos de ensaio, A e B; água; ácido clorídrico; pepsina<sup>®</sup> comercial (extraída do suco gástrico); 2 bocados de carne da mesma qualidade e de tamanho semelhante.

### PROCEDIMENTO



Que se observou, nos tubos A e B, na fase final?



potássio numa garrafa de água!!!).

Termos como *materiais, substâncias elementares e compostas, solução, soluto, solvente, a caracterização quantitativa de soluções* particularmente em grama por  $\text{dm}^3$  de solução —, os *iões como unidades estruturais*, fazem parte do programa de Química do 8º ano.

O segundo exemplo integra-se no Tema: Processos vitais comuns aos seres vivos. Trocas nutricionais entre o organismo e o meio com o objectivo de compreender que a vida dos seres é assegurada pela realização de funções específicas. Alimentos e vitaminas aparecem como termos/conceitos. não há qualquer referência explícita a hidratos de carbono, gorduras, proteínas e fibras. O desenvolvimento que se faz destes compostos (e outros) e respectivas transformações incluindo a aplicação é, na nossa opinião, exagerado.

Aliás este assunto é revisitado e extensamente aprofundado no 8º ano do 3º ciclo do EB na parte do programa referente a Energia e Vida: Os alimentos e a manutenção da vida.... A alimentação e saúde.... A fisiologia da digestão.

Apenas no programa do 9º ano de Química se contempla o estudo simples dos compostos de carbono anteriormente referidos, assim como alguns testes de identificação.

A nível do ES, a gestão da articulação interdisciplinar e intradisciplinar — da componente de Química, que integra a disciplina de Físico-Químicas, ultrapassa a imaginação de Spielberg. Enquanto a Química inicia o estudo com a Quantidade em Química, as Ciências da Terra e da Vida inclui no Tema "Origem da Energia — Produção e Mobilização de ATP" o Ciclo de Calvin (considerando a remoção de electrões da clorofila, fotólise da água, síntese de ATP e de NADHP, redução de  $\text{CO}_2$ ), O Ciclo de Krebs (considerando, por exemplo, a identificação dos intervenientes na reacção que conduz à síntese do ácido cítrico). A imaginação e também um factor em conta a respeito da intradisciplinaridade. A disciplina Técnicas Laboratoriais de Química (componente técnica dos cursos predominantemente orientados para prosseguimentos de estudos) desenvolve-se sem qualquer ligação à componente de formação específica. Paradoxalmente, o programa do 10º ano de Química encontra-se em fase de consolidação enquanto que as Técnicas Laboratoriais já de generalização.<sup>1</sup>

A falta de integração ou de articulação é ainda agravada pelo facto de um grande número de professores identifica-

rem o programa (que desconhecem) com o manual adoptado<sup>2</sup>.

2. Pensamos que a existência hoje de uma disciplina, tanto a nível do EB quer do ES, que associe a Física com a Química é bastante sustentada por razões de tradição e de formação de base de docentes que a leccionam. É tempo de começar a reflectir sobre a associação da Química, as Ciências da Terra e da Vida (e eventualmente a Física) em regime de integração a níveis do EB e articulação a nível do ES. É tempo de rever o programa de formação de professores.

O momento parece-nos adequado pois o ME prepara um projecto de redefinição das habilitações para a docência no ES e ES. A documentação que nos tem chegado merece-nos alguns comentários.

É o caso, por exemplo, do 4º grupo do 2º ciclo do ensino básico. Não é suficiente a existência de uma licenciatura em Matemática e Ciências da Natureza oferecida por algumas Escolas Superiores de Educação, ESE. Pensamos que continuar a mantê-lo indiviso é sujeitar professores a leccionarem uma disciplina para a qual apenas possuem uma formação rudimentar. Também é controverso o desdobramento dos grupos de Física e Química, só com a finalidade de passar a integrar, em ambos, licenciados em Física e Química oriundos da ESE ou das universidades "novas" tanto no EB como no ES, considerando-os mesmo com habilitação para a monodisciplina de Física e de Química do 12º ano.

Parece-nos que a aprovação deste projecto terá o perigo de "cristalizar" perpetuamente opções cuja reformulação é urgente. É o caso, designadamente, das disciplinas de Físico-Química do 8º e 9º anos e Ciências Naturais do 7º e 8º anos do EB.

A leccionação integrada da Física+Química+Biologia+Geologia no EB está prevista na Lei das Bases do Sistema Educativo, LBSE. "Só o reconhecimento de os professores actuais não possuírem a formação conveniente para leccionar todas as matérias em cada área"<sup>3</sup> favorecerá "a solução alternativa preconizada. "Nestas condições, sem deixar de salientar a necessidade da *revisão do programa de formação inicial de professores para estes domínios, aceita-se uma solução transitória próxima da actual, mas procurar-se-á assegurar uma articulação dos conteúdos programáticos de cada componente e aconselhando-se uma avaliação por área*"<sup>4</sup>.

No que respeita à configuração do ES, em termos de planos de estudos,

defende-se, a partir do 10º ano, o regime monodisciplinar, embora não contemplado na LBSE.

3. A reconversão dos docentes existentes e a formação inicial dos futuros professores, na linha anteriormente referida, é matéria a redefinir com carácter prioritário. Estes problemas estão diagnosticados e apontadas possíveis soluções.<sup>5</sup> O que não podemos é continuar a assistir ao aparecimento de projectos cuja filosofia subjacente é "fazer qualquer coisa que o resto se adequará de seguida".

Hoje, com algum grau de ficção, inúmeros centros de formação produzem professores com habilitação para leccionar a disciplina de Físico-Químicas (do EB e ES), *curiosamente uma exclusividade dos planos curriculares portugueses*, sob uma multiplicidade de designações — licenciatura em ensino da Física e Química (caso das universidades dos Açores, Aveiro, Évora, Minho, Trás-os-Montes e Alto Douro); ramo educacional da licenciatura em Física e Química (universidade do Algarve); licenciatura em ensino da Física (universidades da Beira Interior, Lisboa — Faculdade de Ciências - Madeira); ramo de formação educacional da licenciatura em Física (universidades de Coimbra — Faculdade de Ciências e Tecnologia -, Porto — Faculdade de Ciências); licenciatura em Química (universidade de Lisboa — Faculdade de Ciências, Madeira); ramo educacional da licenciatura em Química (universidades de Coimbra — Faculdade de Ciências e Tecnologia — Porto — Faculdade de Ciências).

É bem verdade que "a formação de professores dos ensinos básico e secundário [...], sob pressão de um crescimento rápido do sistema educativo, que por acréscimo ocorreu em tempo de ruptura do sistema político, foi objecto de múltiplas medidas de recurso, que pouco a pouco se vão normalizando."<sup>6</sup>

Admitindo um limite para este pressuposto temporal, reconhecemos certamente "logo que tal aconteça deverá fazer-se uma reformulação de fundo, atribuindo maiores responsabilidades às Faculdades de Psicologia e às Escolas Superiores de Educação, com uma maior definição das funções destas últimas"<sup>7</sup>. Reconhece-se também que "os alunos que se preparam, nas Universidades, para exercer funções docentes nos ensinos básico e secundário devem inscrever-se nas Faculdades de Educação, embora cursando as disciplinas de formação nos departamentos próprios [...]"<sup>7</sup>. A questão é: Porque não se tomam

as medidas adequadas, continuando a adiar o inadiável, reconhecendo-se antecipadamente e talvez unanimemente que “a dinâmica cultural, económica e institucional e hoje de tal forma que não se compadece com uma reforma de dez anos”?

4. Se é admissível que a formação de professores nas Universidades possa ser delegada a futuras Faculdades de Educação, sem minimizar a intervenção das Faculdades de Ciências (caso das universidades “clássicas”), já é menos admissível que os respectivos departamentos não dinamizem “áreas de investigação no domínio do ensino pré-universitário e universitário”. Aquela mudança ajuda a resolver, na minha opinião uma situação confusa. É que, ao retirar-se aos Departamentos o designado “Ramo Educacional” clarificam-se os parâmetros balizadores de tais áreas de investigação. A generalidade do termo “educacional”, não tem permitido esta clarificação. Aqui tem cabido de tudo.

Porque se trata de educação “coisas que toda a gente se acha entendida e apta a discutir”.

*\*Departamento de Química  
Universidade de Coimbra*

\* Co-autor dos programas de Química para o ensino básico e secundário.

\*\* Atente-se que a fase experimental dos programas da componente de Química já percorreu o ciclo do 8º ao 12º anos. O atraso na generalização deve-se ao facto das versões inicialmente propostas para os programas relativos à componente de Física, não tendo sido inicialmente aprovados, haverem sofrido reformulações.

\*\*\* A. Correia Cardoso. “Centralidade do Trabalho Laboratorial nos Novos Programas de Química — Uma perspectiva de mudança”. Plátano Editora. Lisboa. 1993, págs. 36-40.

<sup>1</sup> O problema é idêntico com as Práticas Oficiais e Laboratoriais do 10º ano do Curso Tecnológico de Química (componente técnica dos cursos predominantemente orientados para a vida activa).

<sup>2</sup> Nesta perspectiva não admira que estes materiais de apoio sejam normalmente elaborados tendo em vista simultaneamente alunos e professor. Mas apenas são úteis ao professor. Numa análise aos livros em

circulação, já segundo os novos programas, dá-se conta que o número de páginas se situa entre 250-300, o que, para jovens com o nível étario dos que frequentam o 2º e 3º ciclos do EB, é “muita página”. A resposta é conhecida: os alunos adquirem no início do ano lectivo o livro aconselhado. “passeiam-no” mas pouco ou nada o utilizam.

<sup>3</sup> “Proposta de Reorganização dos Planos Curriculares dos Ensinos Básico e Secundário. Relatório Final (1ª e 2ª Fases). Grupo de Trabalho: J.J. Fraústo da Silva, Manuel Tavares Emídio e Eduardo Marçalo Grilo.

<sup>4</sup> Idem. O itálico é da nossa responsabilidade.

<sup>5</sup> Ver por exemplo Vitor Crespo “Uma Universidade para os anos 2000 — O Ensino Superior numa perspectiva de futuro”. Editorial Inquérito. Lisboa. 1993.

<sup>6</sup> Idem pág. 138. Sublinhado nosso.

<sup>7</sup> Idem pág. 139.

# MAGNETROM

*Desde 1967*

*26 Anos ao Serviço da Investigação e Indústria*

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

---

**MAGNETROM** – COMÉRCIO E INDÚSTRIA DE APARELHAGEM ELÉCTRICA, S.A.  
Rua Fialho de Almeida, 5-2º Dt.º – 1000 LISBOA  
Tel. 387 19 18 Fax. 387 47 73



# O Flogisto na Génese das Teorias de Lavoisier

BEATRIZ L. A. MAGALHÃES\* E A. M. AMORIM DA COSTA\*\*

## 1. TÃO IMPORTANTE QUANTO A TEORIA DA QUEDA DOS GRAVES?

A teoria do flogisto, utilizada durante muito tempo na interpretação dos fenómenos químicos conhecidos, nomeadamente da combustão, foi desenvolvida por Georg Ernst Stahl (1659 ou 60-1734), professor de medicina na Universidade de Halle - Alemanha, que tratou as suas ideias fundamentalmente em duas obras intituladas: *Experimenta, Observationes, Animadversiones chymicae et physicae*, publicada em 1697, e *Traité du Soufre*, publicado em 1717.

Preocupando-se com a aplicação prática das suas teorias, na primeira obra expõe-as baseando-se no exame e discussão dos processos associados à preparação de bebidas fermentadas e do pão. O seu interesse pelos processos metalúrgicos e a insuficiência das respostas dos mineiros sobre a função do carvão na extracção dos metais, levam-no a investigar este assunto, expondo as conclusões na sua segunda obra. Deste estudo concluiu da semelhança entre as calcinações metálicas e as combustões e, ainda, que a redução das caes [1] e as calcinações são processos inversos.

Em termos simples, Stahl considerava que:

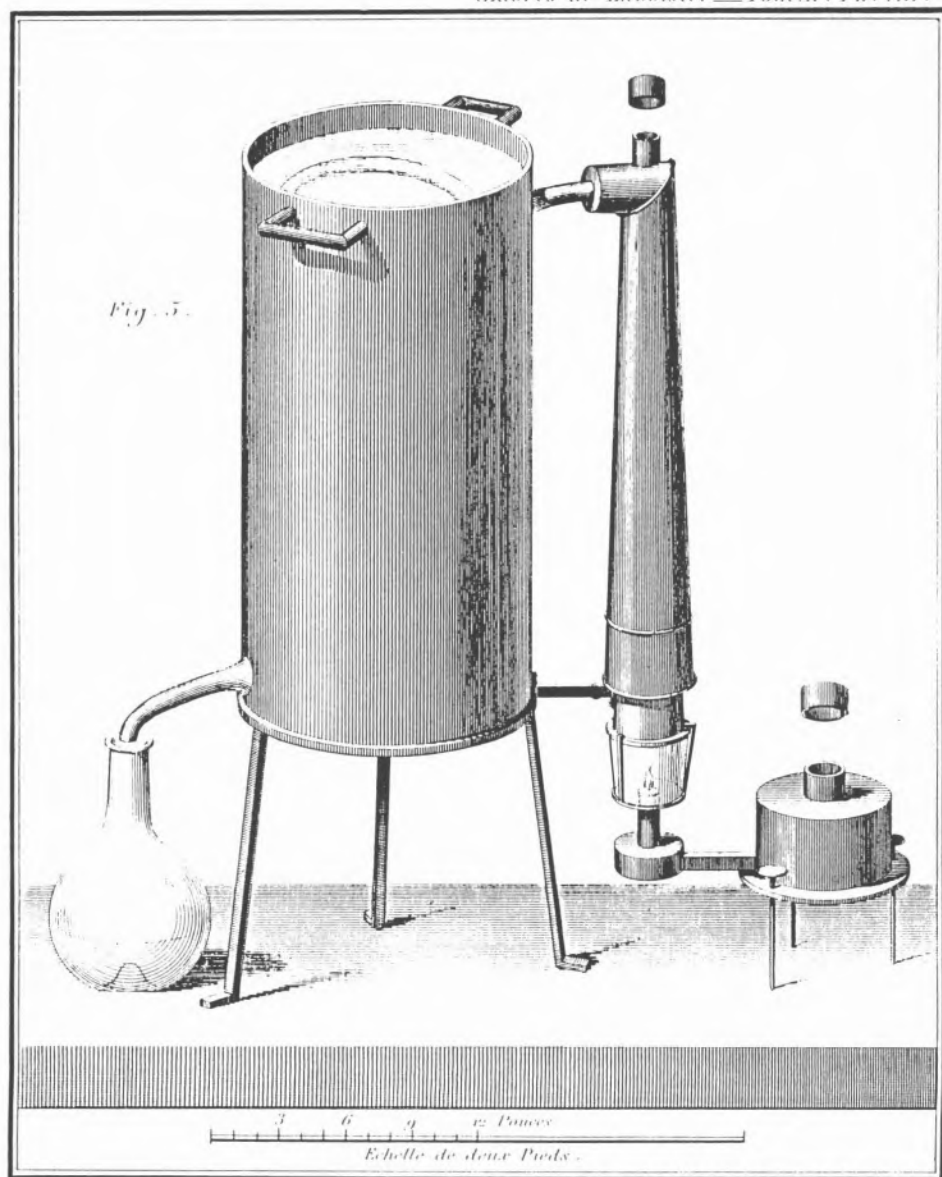
— Todos os corpos combustíveis eram constituídos por um princípio inflamável ou combustível que não era mais que o fogo fixado, ou combinado, ao qual deu o nome de flogisto, palavra derivada do grego *phlogistós*, inflamável.

— Este princípio combustível só era perceptível quando retomava as suas propriedades próprias, isto é, quando abandonava o corpo com o qual estava unido, constituindo então o fogo propriamente dito, acompanhado de luz e calor.

— Este princípio combustível ou flogisto tinha a propriedade de se poder transmitir de um corpo para outro, de acordo com um certo número de leis, a que deu o nome de afinidades.

— A calcinação dos metais era uma verdadeira combustão.

Considerava ainda o flogisto sem-



COMBUSTION DE L'ESPRIT DE VIN, &<sup>^</sup>

pre o mesmo, unido a outro elemento variável de acordo com a natureza do corpo. Quanto mais rico em flogisto fosse um corpo mais facilmente se inflamava e maior era a sua capacidade para o transmitir a outro corpo, que o não contivesse, ou o contivesse em pequena quantidade.

Os metais eram, segundo Stahl, constituídos pela combinação de uma

matéria terrosa, variável de metal para metal, com o flogisto. Durante a calcinação o flogisto era libertado e restava a cal com a qual se encontrava combinado. Se à cal resultante fosse fornecido o flogisto que perdera para o que bastava aquecê-la em contacto com um corpo rico neste princípio, o carvão, por exemplo, passava novamente ao estado metálico.



Para Stahl, o flogisto era ainda o princípio da cor e do odor, embora não tenha demonstrado a sua presença em corpos coloridos ou odoríferos.

O flogisto era um princípio terroso ou, no mínimo, resultante da união de um princípio terroso com o fogo elementar e, portanto, um princípio pesado. Apesar disso, Stahl não se preocupou em explicar um facto sobejamente conhecido na época, o do aumento do peso dos metais durante a calcinação, o qual viria a ser um dos aspectos em que a sua teoria seria mais atacada; o que se explica pelo facto de o uso da balança no laboratório estar ainda pouco divulgado e os químicos de então estarem mais preocupados com a semelhança de processos baseados na alteração de forma e aspecto dos materiais, do que em aspectos ponderais.

Era também do conhecimento de Stahl que o ar intervinha nas combustões e calcinações, mas atribuía-lhe um papel puramente mecânico. Segundo ele, o ar comunicava um movimento tão rápido ao flogisto, pelo choque, que este, ficando livre de todo o entrave, se libertava no estado de fogo o qual durava enquanto as partículas do flogisto estavam animadas de um movimento rápido de rotação. Depois de perdido o movimento de rotação que o mantinha luminoso, o flogisto reduzia-se a partículas extremamente ténues e invisíveis e só era detectado sensorialmente pelo calor derivado de um ligeiro movimento que parecia conservar. O calor é então considerado um fogo invisível e muito dividido.

Stahl foi ainda mais longe ao considerar o flogisto não somente como a essência da combustibilidade, da cor e do odor, mas atribuindo-lhe também o *princípio material* comum que estabelecia a ligação entre os reinos animal, vegetal e mineral, concebendo mesmo um *ciclo do flogisto* [2].

Para Stahl, a maior parte das substâncias continha flogisto em graus variáveis; as gorduras animais e as plantas estavam completamente impregnadas dele (só nas plantas é que o flogisto se misturava com a água para a qual não tinha afinidade). A matéria circulava entre os três reinos através do ciclo do flogisto; os animais e as plantas (ricos em flogisto) ao morrerem, transmitiam-no ao solo (onde cresciam os minerais e os metais); por sua vez, as plantas crescem no solo e os ani-

mais alimentam-se das plantas. Considerava ainda que as plantas podiam ganhar flogisto, não só através do solo, mas também através do ar, onde ocorrem as combustões, fermentações e putrefacções. Em 1723 Stahl avança mais, atribuindo à atmosfera um papel ainda mais activo, através da qual não só o flogisto mas também a terra, o sal e a água, estabelecem a ligação entre os reinos. Reinos esses a que acrescenta o do ar, vapores e odores.

Esta teoria considerada por Kant [3] tão importante como a teoria da queda dos graves de Galileu, foi suficiente para a interpretação dos fenómenos da combustão e calcinação, enquanto sobre eles apenas se considerava a libertação de luz e calor, sendo os principais fenómenos que os acompanham, desconhecidos ou considerados pouco importantes. Teve contudo o mérito de abarcar todos os fenómenos conhecidos na época num único e vasto sistema, bem como, através das experiências realizadas sobre a discussão à volta da existência, ou não, do flogisto, acabar por contribuir para grande avanço na interpretação dos fenómenos e mesmo, para o estabelecimento das bases da Ciência Química actual.

## 2. AS DIFICULDADES DO SISTEMA

Dois factos importantes estiveram na origem das discussões geradas em torno da "validade" da teoria do flogisto, iniciadas por volta de 1772. Um deles, apesar de conhecido há longa data, é o do aumento de peso das caes metálicas durante a calcinação, que foi ignorado ou atribuído a propriedades especiais de alguns metais; o outro é o da redução das caes de chumbo e mercúrio sem adição de qualquer substância que sopunham conter flogisto.

Um e outro destes factos estavam em desacordo com a teoria que Stahl havia estabelecido. No primeiro caso, não era possível conciliar o aumento de peso experimentado durante a calcinação, com a perda de um princípio que, segundo a própria teoria, era um princípio terroso, ou em cuja constituição, pelo menos, entrava um princípio terroso. Em relação ao segundo, para Stahl só era possível as caes metálicas regenerarem os metais aquecendo-as em contacto com um corpo rico em flogisto que lho transmitisse.

O problema foi levantado por um ardente stahliano, Guyton de Morveau (1737-1816) que, desagradando-lhe as "pontas soltas" na teoria, investigou e resolveu ambas as questões propondo uma extensão à teoria inicial, a qual apresentou em 1772 numa obra intitulada *Digressions Academiques* (Dijon, 1772).

Para resolver a questão do ganho de peso durante a calcinação, Morveau considerou que o flogisto apresentava um "peso negativo"; a presença ou ausência de flogisto era a verdadeira causa da variação de peso dos corpos capazes de se combinar com o flogisto, porque este era mais "leve" que o ar.

Na resolução do segundo aspecto, baseou a sua interpretação nas experiências efectuadas com o turbitto mineral (sulfato básico de mercúrio), um dos óxidos susceptíveis de serem reduzidos sem adição e designados por precipitados *per se*. Acerca da natureza destes compostos havia-se gerado a polémica que era a de saber se eles eram, ou não, verdadeiras caes metálicas. Guyton de Morveau, depois de provar que o mercúrio, tal como os outros metais, sofre verdadeiras calcinações, concorda com outros químicos em que estas caes retêm uma elevada porção de flogisto e são, por isso, de fácil redução, mas acrescenta ainda que o suplemento de flogisto que ainda necessitam para regressarem ao estado metálico, provém da matéria elementar do fogo, que é a única que pode atravessar as paredes dos vasos durante a operação. O flogisto deixa assim de ser o fogo unido a um elemento terroso e passa a ser a própria matéria do fogo.

Por sugestão do seu amigo conde de Buffon, que acreditava na identidade do flogisto com a luz, Guyton de Morveau terá tentado e conseguido reduzir as caes de mercúrio por acção da luz do sol concentrada por uma lente. Estes resultados, publicados em resposta às críticas em torno do seu livro, parecem não ter tido grande divulgação.

Muitos químicos tentaram ainda identificar o flogisto com a electricidade [4]; em 1758, Giovanni Beccaria (1716-81) influenciado pelos trabalhos de Benjamin Franklin, considerou que, a electricidade e o fogo eram semelhantes como agentes capazes de retirar ou imprimir flogisto aos corpos; em 1714, o conde de Milly (= Nicolas Christiern de Thy, 1728-1784) apresentou na Acade-



mia de Ciências um trabalho sobre a redução das caes metálicas por acção duma descarga eléctrica e para verificação desses resultados foi criado um comité composto por Lavoisier, Brisson, Baumé e Cadet.

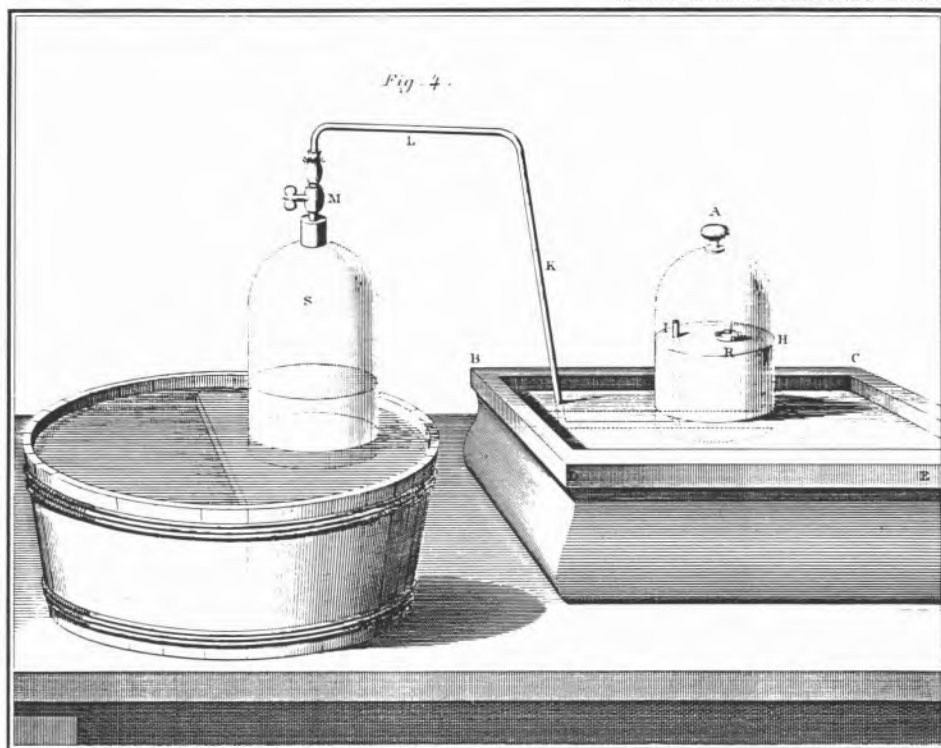
Brisson, apresentando um precipitado *per se* que afirmava não ser reduzido sem adição, sugeriu que as experiências fossem efectuadas com esse precipitado e, caso os resultados se confirmassem, estaria provada a identidade da electricidade e do flogisto. Cadet discordou do método porque acreditava ser a referida cal reduzível sem adição, o que levou a um conflito entre os dois [5]. Mais tarde um outro comité, do qual continuava Lavoisier a fazer parte, confirmou a redução da cal de mercúrio sem adição e possivelmente a produção de um ar que não foi detectado por ter sido utilizada uma quantidade de amostra demasiado pequena.

Van Marum (1750-1837) publicou em 1785 um artigo sobre os efeitos da electricidade nos metais e caes metálicas, onde afirmava que nada podia ter fornecido o flogisto necessário às operações a não ser a electricidade, o que lhe permitiu concluir que a electricidade era o flogisto ou, pelo menos, o continha.

Pierre-Joseph Macquer (1718-84), correspondente de Guyton na Academia de Ciências, publicou em 1778 uma nova edição do seu *Dictionnaire de Chimie* e, talvez influenciado pelo trabalho de Guyton e de Milly sobre a revivificação das caes minerais propôs também uma reformulação da teoria. Macquer discordava de Stahl na identificação do calor com o flogisto extremamente dividido considerando-o devido ao movimento das partículas dos corpos provocado pelo fogo, luz ou outro agente; não sendo o flogisto o calor e, como em todas as combustões se liberta calor e luz, só poderia ser a própria matéria da luz. Assim, para Macquer, a matéria da luz, quando combinada, adquiria a designação de flogisto e era ela que, podendo atravessar as paredes dos vasos, reduzia os precipitados *per se*.

Outras alterações surgiram ainda à teoria inicial. Louis Lemery (1677-1743) e Boyle (1627-91) admitiam a existência de *partículas ígneas* que se uniam ao metal durante a calcinação e aumentavam o seu peso.

J. F. Meyer (1705-65) admitiu que o fogo continha uma substância próxima da matéria do fogo e da luz que designou



COMBUSTION DE L'ESPRIT DE VIN, &c.<sup>a</sup>

por *acidum pingue* Venel (1723-75), tal como Guyton, atribuía-lhe um peso negativo dizendo que o flogisto não pesava para o centro da terra mas tendia a elevar-se.

Antoine Baumé (1728-1804) admitia a existência de um princípio inflamável que era constituído pela combinação da matéria do fogo com um princípio terroso, mas que essa combinação se fazia em inúmeras proporções; para ele, durante a calcinação os metais ganhavam peso porque o flogisto que perdiam era substituído pelo fogo puro, ou por um estado intermédio entre ele e o flogisto, que continha menos elemento terroso.

Na tentativa de manter uma teoria universalmente aceite e de fácil utilização, os químicos foram-na alterando de tal modo que, a certa altura, se poderia dizer que, a única afinidade entre eles era o termo flogisto. Este aspecto é bem retratado por Lavoisier que, numa das suas memórias, escreveu:

"... les chimistes ont fait du phlogistique un principe vague qui n'est point rigoureusement défini, et qui, par conséquent, s'adapte à toutes les explications dans lesquelles on veut le faire entrer; tantôt ce principe est pesant, et tantôt il ne l'est pas; tantôt il est le feu libre, tantôt il est le feu combiné avec l'élément

terreux; tantôt il passe à travers les pores des vaisseaux, tantôt ils sont impénétrables pour lui; il explique à la fois la causticité et la non-causticité, la diaphanéité et l'opacité, les couleurs et l'absence des couleurs. C'est un véritable Protée qui change de forme à chaque instant." [6].

### 3. O TRABALHO DE LAVOISIER NA REVOLUÇÃO QUÍMICA

Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-94) iniciou-se na Química com Rouelle no inverno de 1762-3, ou no ano seguinte, numa época em que todos os fenómenos eram interpretados, praticamente sem objecção, pela teoria do flogisto, que ele próprio utilizava e cujos ensinamentos assimilou de várias fontes [7, 8].

Pessoa muito perspicaz, ponderada e metódica, cedo se apercebeu de algumas incongruências nas interpretações utilizadas, que resolveu ele próprio investigar com rigor. Para isso, e à custa da sua fortuna pessoal, montou um laboratório que muniu com o melhor equipamento, muito dele executado de propósito para os seus intentos.

São dele os primeiros e mais bem



fundamentados ataques à teoria de Stahl, teoria esta que, após muito tempo de trabalho árduo, viria a ser progressivamente abandonada pela grande maioria da comunidade científica em favor da sua teoria da oxidação.

Embora os seus trabalhos, nomeadamente sobre a natureza do ar e transmutabilidade da água sejam anteriores, é por volta de 1772 que inicia uma série de experiências, bem planeadas e executadas com rigor, cuja interpretação lhe vai permitir formular uma hipótese alternativa.

Em 1772, executa a combustão do fósforo e do enxofre em frascos abertos, inicialmente pesados, sob campânulas invertidas respectivamente em água e mercúrio e observou que, enquanto o ar diminuía dentro da campânula, os frascos aumentavam de peso na mesma proporção, o que o levou a concluir: "Cette augmentation de poids vient d'une quantité prodigieuse de l'air qui se fixe pendant la combustion et se combine avec les vapeurs" [9].

Em Fevereiro de 1773, calcinou uma quantidade de chumbo rigorosamente pesado utilizando os raios solares por recurso a uma lente de Tschirnhausen, instalada no Palais Royal. Verificou, passados cinco minutos, a formação de uma cal amarela que não aumentava mais e que a água na campânula tinha subido pouco, o que o levou a suspeitar da necessidade de uma circulação do ar na calcinação.

Em Outubro de 1773, repetiu a experiência substituindo a água por mercúrio. O cálculo do peso específico do ar revelou-lhe que a sua absorção era exactamente proporcional ao aumento de peso da cal. Recuperado o ar residual, verificou que, nele, uma vela se extinguia tal como no ar fixo (gás carbónico) já identificado por Joseph Black. Concluiu que não é todo o ar que respiramos que se fixa nas caes mas apenas uma pequena porção deste.

Para Lavoisier, as operações químicas de análise e síntese eram complementares; se um metal se combina com uma parte do ar para originar a cal, a partir desta deveria ser possível regenerar o ar inicial.

No mesmo mês, reduziu o minio (óxido de chumbo) com carvão vegetal mas verificou que o gás recolhido era mais "pesado" que o ar, não podendo, portanto, ser identificado com a parte do ar absorvida durante a calcinação.

Em 1774 publica, nas Memórias da Academia de Ciências, os resultados relativos à calcinação do estanho em vaso fechado e afirma que, se o estanho aumenta de peso durante a calcinação, tal se deve a que uma parte do ar é capaz de se combinar com ele enquanto que a outra parte se recusa a fazê-lo.

A importância do ar nas combustões e calcinações era perfeitamente conhecida e já Jean Rey, em 1645 [10] tinha proposto que o aumento de peso na calcinação era devido às "partículas" de ar que se entranhavam nas da cal; Stahl atribuía também ao ar um papel importante no processo, ainda que mecânico. Lavoisier foi mais longe provando, através do uso da balança, que apenas uma parte do ar se combinava e que, portanto, o ar não era um elemento como considerado até então.

Em 1775, realizou experiências efectuadas sobre precipitados *per se*, com e sem adição de carvão, que lhe permitiram reclamar, mais tarde, uma parcela da glória da descoberta do oxigénio. Contudo, o mérito dessa descoberta é atribuído a Joseph Priestley (1733-1804) e a Scheele (1742-86) que o isolaram independentemente e quase ao mesmo tempo (1774) e de cujos trabalhos Lavoisier tinha conhecimento [11].

Os resultados destas experiências foram publicados por Lavoisier em Abril de 1775. Na sua interpretação refere que o ar libertado na redução com o carvão é diferente do libertado na redução sem adição; o primeiro é um ar de propriedades semelhantes ao ar fixo (não respirável e que turva a água de cal) e o segundo é um ar mais respirável, o ar puro. Considera que o primeiro mais não é que uma combinação do segundo com o carvão.

Em 1776, com Trudaine, aqueceu 122,3 g de mercúrio numa retorta e, passados doze dias recolheu 2,38 g de óxido vermelho de mercúrio, constatando que o ar diminuiu 0,14L. Verificou que no ar residual uma vela se apagava e designou-o por "mofeta". Colocou depois o óxido de mercúrio numa retorta e procedeu à sua redução sem adição de carvão tendo recuperado 2,19g de mercúrio e 0,14L de um gás que estimulava a combustão. Misturou este gás com a "mofeta" e recuperou os 0,8L iniciais. Conseguiu assim executar as operações de análise e síntese e atribuir 1/5 de ar puro ao ar atmosférico [1 2].

Reunidas as informações necessárias, publicou, em 1777, uma memória intitulada *Sur la Combustion en Général* onde, apesar de revelar ainda algum respeito pela teoria de Stahl, propunha já uma hipótese que, segundo ele, continha iguais probabilidades de interpretar os factos referentes à combustão e calcinação. Nela, a combustão era caracterizada na base de quatro requisitos fundamentais:

(i) - Em toda a combustão há libertação da matéria do fogo ou da luz.

(ii) - Os corpos não podem arder a não ser num pequeno número de ares; mais restritivamente, não pode haver combustão a não ser numa só espécie deles, o ar puro.

(iii) - Em toda a combustão há destruição ou decomposição do ar puro: o corpo que arde aumenta de peso exactamente na proporção da quantidade de ar que é destruído ou decomposto.

(iv) - Em toda a combustão, os corpos transformam-se num ácido pela adição da substância que aumentou o seu peso; assim, o enxofre transforma-se em ácido vitrílico (sulfúrico); o fósforo em ácido fosfórico, etc.

Nesta mesma Memória, Lavoisier considerava que a calcinação dos metais é uma verdadeira combustão regida pelas mesmas leis; a única diferença seria que, a partir da calcinação de um metal, obter-se-ia, em vez de um ácido, uma cal metálica.

Lavoisier considerava a matéria do fogo e da luz como um fluido muito subtil e elástico que podia dissolver um elevado número de corpos e combinar-se com eles. Todo o fluido era, para ele, o resultado da combinação de um corpo com a matéria do fogo e da luz; o ar puro ou ar vital era composto de um princípio que lhe formava a base, combinado com a matéria do fogo. A este princípio deu o nome de *principe oxygine*, por acreditar estar na "génese" de todo e qualquer ácido. Na combustão, o corpo que arde rouba a sua base ao ar e a matéria do fogo que lhe serve de dissolvente, ficando livre, escapa-se em luz e calor.

No sentido de medir esse, construiu, com Laplace, em 1782, uma máquina de gelo que permitia determinar a quantidade de calor, libertada por um animal ou por uma reacção, durante um certo tempo, a partir da quantidade de água liquefeita. Apesar das objecções de Laplace, que acreditava que o calor era



(Œuvres de Lavoisier. Tom. II. Pl. II.)

devido ao movimento que possuíam as partículas dos corpos, Lavoisier construiu a sua teoria do calórico e baptizou a máquina de gelo de calorímetro.

Em espécie de síntese dos trabalhos elaborados até então, sobre a calcinação e oxidação dos metais, publicou em 1783, uma Memória intitulada *Réflexions sur le Phlogistique* na qual apresenta argumentos irrefutáveis contra a teoria do flogisto e completa a sua teoria da combustão com os novos desenvolvimentos da teoria do calórico. Nela afirma expressamente: "... un corps combustible est celui qui a la propriété de décomposer l'air vital, celui avec lequel le principe oxygène a plus d'affinité qu'avec la matière de la chaleur; ..." [13].

Enquanto que para Stahl o princípio da combustão residia no corpo combustível que continha flogisto, para Lavoisier, o verdadeiro princípio combustível é o *principe oxygène*.

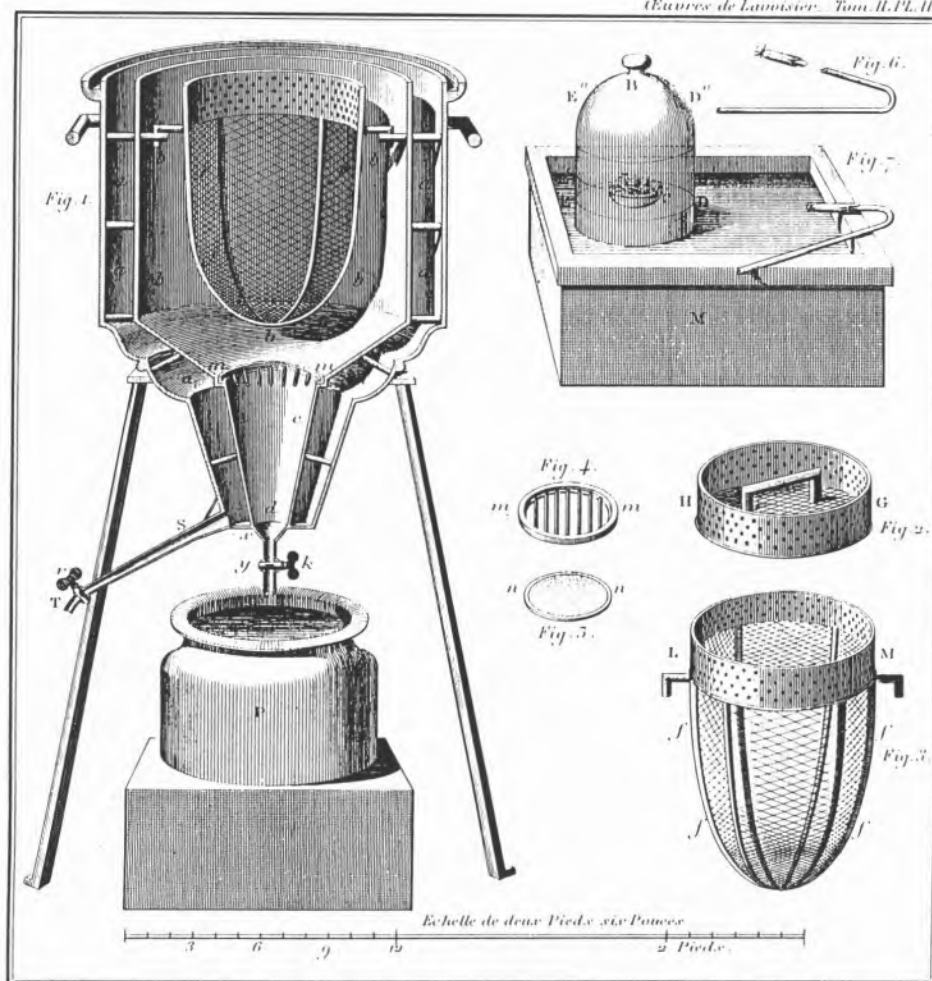
Em 1785, trabalhando em conjunto com Meusnier na determinação da composição da água, Lavoisier demonstraria, através de uma experiência célebre de decomposição e síntese da água, que também esta é formada por *ar inflamável* (hidrogénio) e pelo *principe oxygène*.

Em 1789, o seu *Traité Élémentaire de Chimie* constituir-se-ia no grande meio de divulgação da teoria que construiu, com excelente recepção pela quase totalidade da comunidade científica.

Do facto nos dá testemunho Raoul Jagnaux: *O Traité Élémentaire de Chimie* marca a separação definitiva entre a química de Stahl e a química actual. Escrito menos de vinte anos depois do livro de Baumé, difere de tal modo dele, pelas ideias e linguagem química, que parece que um século ocorreu entre os dois; tanto mais que hoje, podendo ler o primeiro, ele é-nos completamente estranho pelas suas teorias, forma de raciocínio, nomenclatura e classificação, enquanto que o tratado de Lavoisier nos parece escrito hoje; ele é nosso contemporâneo..." [14].

#### 4. O FLOGISTO DEPOIS DE LAVOISIER

A novidade das teorias de Lavoisier, sobretudo na sua contraposição radical às teorias que tinham por base o flogisto, foi, a breve trecho, rotulada e aceite por a "Revolução Química" de Lavoisier, tida como ponto de partida da Química Moderna. A característica cen-



MÉMOIRE SUR LA CHALEUR

Gravé par E. Wierstraes

tral desta Revolução Química seria precisamente o desmoronamento da reinante teoria flogística e sua substituição por uma nova teoria baseada no papel do oxigénio nos fenómenos químicos. Daí, a também universal designação da nova Química como a Química do Oxigénio [15].

Já nos nossos dias, considerações de ordem epistemológica sobre a própria natureza de "Revolução Científica" [16] têm suscitado ardentes debates, quer relativamente ao carácter revolucionário do próprio sistema químico construído por Lavoisier [7,8, 17], quer relativamente às características que verdadeiramente o determinaram [18].

Em termos dessa contraposição radical entre o sistema químico proposto por Lavoisier e o sistema flogístico, a rápida aceitação das novas teorias representaria a morte definitiva das ideias antes defendidas. Porém, assim não aconteceu, historicamente. Nomes gran-

des a quem a química moderna muito deve continuaram flogistas convictos, por toda a sua vida, qual seja o caso de J. Priestley, Baumé, Sage e Van Troostwijk, entre outros.

E ao lado dos antigos flogistas que se converteram ao sistema de Lavoisier, encontramos, por muitos anos, um elevado número de químicos a defender uma posição de compromisso entre flogismo e química do oxigénio. De facto, se, por exemplo, Berthollet, Fourcroy e Guyton de Morveau aderiram prontamente às teorias de Lavoisier, tornando-se, mesmo, seus íntimos colaboradores, com realce para a obra conjunta sobre uma *Nomenclatura Química* [19]; e se o próprio Kirwan (1732-1822), um dos mais acérrimos defensores do flogisto, já no seu tratado *Essay on Phlogiston* e no *Essay on Phlogiston and the Constitution of Acids* [20] que Madame Lavoisier traduziu para o francês com anotações e refutação cuidada de



Lavoisier, reconhecera o bem fundamentado desta refutação, levando-o a escrever a Berthollet: "baixo as armas e abandono o flogisto. Vejo claramente que não há nenhuma experiência que ateste a produção de *ar fixo* pela combustão do *ar inflamável* e, sendo assim, é-me impossível sustentar um sistema contra os factos reconhecidos. Daí, eu mesmo farei uma refutação do meu ensaio sobre o flogisto" [21]. Durante muitos anos continuar-se-ia a especular sobre a possível natureza do Flogisto.

É praticamente neste contexto que alguns epistemólogos têm questionado o carácter revolucionário do sistema de Lavoisier [17], atendendo a que as concepções de Lavoisier não só foram influenciadas pelas dos flogistas, com elas se identificando em muitos casos, através da simples substituição de "flogisto" pelo "oxigénio negativo" [7,8], sem que seja possível assinalar verdadeira descontinuidade entre umas e outras; e atendendo, sobretudo, a que as duas teorias foram utilizadas em simultâneo pelos mesmos cientistas, provando não serem de todo antagónicas.

De facto, um elevado número de químicos, considerando que as duas teorias se completavam, passaram a utilizar ora o flogisto, ora o oxigénio na interpretação dos vários fenómenos ou em aspectos diferentes do mesmo. Nas combustões e calcinações, por exemplo, consideravam que a teoria do oxigénio interpretava bem as relações ponderais, mas que os aspectos ligados com a produção de luz e calor, ou seja, os aspectos que hoje designamos por energéticos, eram melhor interpretados pelo flogisto, que consideravam mais completo que o calórico na interpretação dos factos.

Nesta concepção encontrava-se Hutton que, em 1792 e 1794 publicou dissertações onde defende a teoria do flogisto, apesar de ter louvado Lavoisier. Hutton preocupou-se com a questão de como a luz era produzida na combustão, como gerava calor, como surgia em diferentes cores, como era transformada pelas plantas em alimento animal e como sustinha a habitabilidade do planeta. Para ele, o flogisto era a luz fixada, ou o que ele chamava *substância solar*. Esta concepção era partilhada por outros, nomeadamente Richter e Gadolin [17].

Até ao fechar do século XVIII, o

flogisto resistiu ao retirar definitivo do domínio das explicações de muitos dos fenómenos físicos e químicos, com particular realce para a sua identificação, nos finais do século, com a electricidade [22].

Curioso é registar aqui que em Portugal, em 1778, na Faculdade de Filosofia, também Theotónio José de Figueiredo dissertava sobre a possível analogia entre o fluido eléctrico e o flogisto dos químicos [23].

Porém, uma dúzia de anos depois, em 1790, Vicente Coelho de Seabra, na segunda parte dos seus *Elementos de Química* tomava uma das mais radicais posições que se conhece contra o flogisto: "Porque razão o phlogisto de Stahl ha de entrar em tudo quanto ha em chimica com as mascaras, que lhe quizermos dar? Porque não entrará somente, quando deve, a matéria do calor, luz ou fogo? Para que romances, quando ha factos? Para que sonhos ou conjecturas, quando não he preciso?" [24].

\* Dept. de Química - Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro

\*\* Dept. de Química - Universidade de Coimbra

## REFERÊNCIAS

- 1 - Designação dada pelos químicos do séc. XVIII aos óxidos obtidos por aquecimento prolongado de um metal.
- 2 - M. Teich, *Circulation, transformation, conservation of mater and the balancing of the biological world in eighteenth century*, in *Ambix*, **29** (1982), 17-28.
- 3 - Citado por R. Jagnoux in *Histoire de la Chimie* (Paris, Ed. Baudry et Cie, 1891), Tom I., pg. 73.
- 4 - W. M. Sudduth, *Eighteenth - Century identifications of electricity with phlogiston* in *Ambix*, **25** (1978), 132-147.
- 5 - C. E. Perrin, *Prelude to Lavoisier's theory of calcination some observations on mercurius calcinatus per se* in *Ambix*, **16** (1969) pg. 1 45.
- 6 - A. L. Lavoisier, *Réflexions sur le phlogistique* in *Oeuvres de Lavoisier* (Paris, Impri-merie Impériale, 1862 ), Vol.II, pg .140-151.
- 7 - R. C. Jennings, *Lavoisier's views on phlogiston and the matter of fire before about 1770* in *Ambix*, **27** (1981), 206-209.
- 8 - R. Siegfried, *Lavoisier and the phlogistic connection* in *Ambix*, **36** (1989), 31-40.
- 9 - B. Bensaúde-Vincent e Ni. Journet, *Rien ne se perd, tout se pèse* in *Les Cahiers de Science et Vie*, nº 14 (Abril, 1993), pg. 46.
- 10 - Citado por R. Jagnoux, loc. cit., pg. 81.
- 11 - C. E. Perrin, loc. cit, pg. 145.
- 12 - B. Bensaude-Vincent e N. Journet, loc, cit., pg 51.
- 13 - A. L. Lavoisier, o. cit., ppg. 651-652.
- 14 - R. Jagnoux, o. cit., pg. 97.
- 15 - B. Cohen, *Revolution in Science* (Cambridge, Mass., Harvard University Press, 1985).
- 16 - T.S. Kuhn, *The Structure of Scientific Revolutions* (Chicago, University Chicago Press, 1962).
- 17 - D. Allchin, *Phlogiston after oxygen* in *Ambix*, **39** (1992) 110-116.
- 18 - Vid. Osiris, **4** (1988), *The Chemical Revolution: Essays in Reinterpretation*.
- 19 - De Morveau, Lavoisier, Berthollet e Fourcroy, *Nomenclature Chimique* (Paris, Chez Cuchet Lib., 1787).
- 20 - R. Kirwan, *Essay on Phlogiston* (Londres, 1784, 1787); *ibidem*, *Essay on Phlogiston and the constitution of Acids* (Londres, 1789).
- 21 - Citado por R. Jagnoux, o. cit., pg. 97.
- 22 - J. R. Partington, *A History of Chemistry* (London, Macmillan Press, Ltd), Vol. IV, pp. 3-5.
- 23 - T. J. Figueiredo, *De analogia fluidum electricum inter et chymicorum phlogisto*, (Coimbra, Biblioteca Geral Universidade, 1778) Dissertações, Ms. 1367.
- 24 - V. C. Seabra, *Elementos de Química* (Coimbra, Real off. da Universidade, Parte I, 1788; Parte II, 1780), pg. 208.



# Influencing Governments\*

J. M. WARD\*\*

## INTRODUCTION

How can we influence governments? Briefly, unless we have the good fortune to catch senior ministers in bed with someone other than their wives, or molesting small boys in the bushes, the answer is, I am afraid, — with great difficulty!

I assume that I have been asked to speak first in this session so that I might tell you what in IUPAC's view the chemical community should be doing to influence governments worldwide and what IUPAC might already be doing or planning to do. To influence a government, to get it to act in one's particular interest, is hard enough and to attempt to do so with any hope of success needs substantial resources. To influence several, or indeed most, to act in unison is clearly even harder and needs even more resources. For that reason IUPAC has not as yet formally thought to address the problem although many of us have thought about it and have spoken about it informally. So the news I shall outline are my own although they will have been influenced by my knowledge of IUPAC affairs and also, and more particularly, by my more direct involvement with trying to influence the UK government in various capacities and over many years in the Royal Society of Chemistry.

Although IUPAC has not tried to influence governments directly, the results of much of its work is of use to those who are trying to do so, but I shall come to that later. What I would like to do now, is first to ask what it is that we want governments to do for chemistry and then to discuss strategy and tactics, — how we might get, and indeed have got, national governments to understand our needs and even to do something to meet them.

Finally, I shall discuss the question whether some form of international effort is possible or desirable.

## WHAT DO WE WANT OUR GOVERNMENTS TO DO?

What do we want government to do to help chemistry? — chemistry that is as a subject, as part of our culture as

well as that tangible and vital result of applying chemical knowledge, the Chemical Industry. In my view our needs can be summarised under three broad, interrelated heads.

First, we want governments to recognize the vitally important contribution by chemistry to the health, wealth and standard of life of the nation; something few of them appear to do. And this is strange for in the more developed nations particularly, there is little that their peoples everyday eat, wear, use or travel in that has not felt the touch of the chemist's hand. Their people's health depends on chemistry as does the health of their environment. That being so one would expect that the subject and those that practise it would be held in esteem by government and by the general public. But as we all know, although the level of esteem may vary from country to country, it is lower than it deserves to be because not only does government and public not know and appreciate what chemistry does for them, but also because they both associate chemists and chemistry principally with the few and inevitable shortcomings and unforeseen side reactions which accompany any human endeavour; in our case the accidental release of chemical products by leakage, spillage or carelessness which, whether harmful or not, are invariably looked upon as dangerous, poisonous or noxious — the unqualified noun, chemical, has disappeared from the general vocabulary.

This is a problem too well known to you to need elaboration and the solution can be easily stated, education and communication, but how difficult to bring about. It is difficult for several reasons but I feel that the principal one is insufficient understanding of science in the first place by members of governments of whatever structure, and following inevitably from that of the man and woman in the street, educated and brought up in a culture which governments play a major part in providing and cultivating.

So, our second request to governments, follows briefly and simply, help us to restore and maintain chemistry's good name.

As it is the chemical industries that supply so many of the products which underpin our health, prosperity and standard of life, our third request to governments is to give those industries encouragement and incentives to help them to continue to do so. From the aspect of prosperity alone, the chemical industries are the principal creators of wealth. In the UK, the contribution of the chemical industries to the balance of payments (cost of exports less cost of imports) in 1992 was GBP 3.4 billions; in the United States in 1991 the corresponding figure was USD 18.8 billions. Chemical industries need not only a favourable image but also the means to trade efficiently and competitively both today and tomorrow, and it is here that governments seem to fail us. Their vision so often seems to extend only into the near future, in fact to the date of the next election, when what will determine whether or not they stay in office will be the money which is then in the pockets of the population. So resources tend to be devoted to measures which will ensure that there is enough in those pockets to produce a reassuring jingle at election time.

## HOW MIGHT GOVERNMENTS HELP THE CHEMICAL INDUSTRIES?

Some of the most obvious ways in which governments might help the chemical industries are:

1. Provide the educational incentives and opportunities to secure a stream of young people adequately educated and trained for the variety of roles needed by those industries whether it be in sales, production, management or research.

The initial need is to awaken children at an early age to the wonder of science to such an extent that they are willing as they progress through the grades to take on the task of understanding the difficult and not obvious concepts of science; concepts which appear more removed from what mankind is to man than those of the softer subjects, history, literature, geography. Meeting this need is a formidable task and one that can only be accomplished gradually, but the need to provide the resources and incen-

tives required to give an adequate training in research when these children reach university can be met quickly by sufficient funding and requires us to persuade those in power that we, the chemistry community, can use the money more effectively than can those who are in competition with us for a share in a budget which, though it might be large, is finite; not easy when the competition comes from within the politically sensitive sectors of health care, defence and support for a growing population of retired people.

2. Providing the resources for a good post-graduate training in research is only one of the reasons why chemistry and the chemical industries need a strong science base in universities and institutions devoted to long-term, basic research. Because research techniques have become more advanced and physically more complex, the annual increase in the cost of maintaining the science base is greater than the usual measure of the increase in cost of living. However, one is fortunate if the increase in government support is in line with the usual measure, more often the increase is less. It is something which is of concern to chemists, and indeed all scientists in the UK, but universally, governments need to provide more realistic sums of money for long term research which always builds our knowledge but also, every now and again, results in a discovery which adds substantially to our well-being and prosperity. Ernest Eliel has recently told the story of some of these, Nylon, Teflon, Cortisone, DNA, in "Science and Serendipity", an ACS publication.

#### HOW DO WE PERSUADE GOVERNMENTS TO DO THESE THINGS?

Given that the above are some of the things we want governments to do, how do we set about the difficult task of getting them to take them up? I am taking it as axiomatic that we produce our case plainly, clearly and briefly with convincing supporting evidence.

Although the job of influencing several may be harder than convincing just one, the same principles must surely apply.

We have first to win their confidence and goodwill; to make friends of them if possible.

Secondly, we must take into

account their difficulties, and the restrictions on their freedom to act.

Thirdly, we have to remember the prejudices inherent from their backgrounds and training. We cannot talk to them in the way we talk to fellow scientists.

Fourthly, be prepared "to make haste slowly", immediate converts are only made from the ranks of the naive and uninformed as a rule; but as the time members of government can give to any issue or individual is limited and usually short, a nice balance of judgement is needed.

Lastly, we have to make them think it was really their idea, especially if there is advantage to them in promoting it. As the wise, but somewhat cynical, man said, you can get anything done as long as you don't want the credit for it.

So how to put these rules into effect? An obvious and important step is to give attention to your hospitality; obvious because the good meal, and fine wines liberally dispensed in order to make friends, and it must be admitted to influence them into granting favours possibly in the future but in the case of the candle-lit dinner for two, more immediately and enjoyably — has been practised since time immemorial.

In the Royal Society of Chemistry our hospitality to ministers and other influential people has taken the form of light but tasteful luncheons. We have found these busy people are more willing to give up an hour or so of their time in the middle of the day than several hours over dinner in the evening. To be effective these occasions need to be planned and managed but without appearing to be.

In the early days we found that although we and our guests enjoyed it all, the relaxed atmosphere and pauses for service led to only a fraction of our concerns being discussed. So now we have a pre-luncheon meeting to decide the number and order of matters we wish to discuss, the time to be given to each and who will raise them. It is then the chairman's, usually the president's, task to tactfully move through the matters in timely fashion, a delicate task but made easier if he explains to the guest beforehand our wish to make the most of his valuable time.

Although the willingness of ministers to listen varies, we have found that most pay close attention, nod at the right moment and make notes on pad or nap-

kin. We never knew what they do with them afterwards, but in a few instances we have been called subsequently to the minister's office for a further discussion which has usually brought results.

I will not go into detail about other means whereby the Royal Society of Chemistry keeps in touch with ministers, members of parliament and the appropriate parts of the Civil Service because Dr. Tom Inch, Secretary General of the Society, will be doing this later, but I would emphasize that the intention underlying them all is to make ourselves known, liked and respected as a source of information and help in all things chemical.

Our parliamentary office, who is the son of a very well known member of parliament, has put these principles into such effective action that he is able to move freely and in friendly fashion among members of all parliamentary parties. We seek to provide members of parliament with up to date briefings on current issues involving chemistry and to put them in touch with the most active of the Society members in their locality through the so-called Link Scheme.

We have more formal links with a member of each main parliamentary party, our Parliamentary Advisers, to give us early warning of anything going through Parliament which has chemical consequences so that we may provide them with suitable material and views to feed into parliamentary deliberations at whatever level is appropriate. One is a qualified chemist, the other a lawyer, and over the years both have become friends with us and each other, and are now very knowledgeable about the Society and the world of chemistry.

Finally, we have good friends in the so-called second chamber, The House of Lords; two are past presidents of the Society.

I would think however, that in the means of keeping in touch with and trying to influence members of government and their permanent staff, the ACS is in the forefront. During my several visits to their Washington headquarters I have been impressed by the resources in both time and money devoted to keeping in touch with the White House. Dr Helen Free will be speaking on the subject later perhaps, but an example of their efforts is the Federal Policy Agenda which in its own words biennially sets out to Focus and Establish, Help Inform, Provide a

Framework. It also lists the many ACS policy statements, thirty five in all, on education, risk assessment, pollution, patent laws and energy.

But possibly more effective than these more-or-less formal methods of approach is the "old boy network"; the ties that bind together people who went to the same school, the same university, served in the same regiment and so on. Chemistry needs "old boys" in government who are trained chemists and who have experience in chemistry. Sadly there are few in the United Kingdom, which raises the question why do not more scientists enter politics? The answer must lie in the fact that someone who by natural inclination and education wishes to take up a calling in which rationality, objectivity and independency of thought are at a premium is unlikely to be drawn towards one in which these seem to be at a discount.

"Get thee glass eyes  
And like the scurvy politician, seem  
To see the things that thou dost not."

Nevertheless, until more chemists enter politics we shall be at a disadvantage compared with lawyers, doctors and financiers. Perhaps in addition to degrees in Chemistry and language, Chemistry and Economics we need them in Chemistry and Politics! It seems unlikely that the situation will change much but in time we at least may see more politicians who have been educated to understand something of the philosophy, methods and strength of the scientific method.

#### WHAT HAS BEEN ACHIEVED SO FAR?

Let us echo Little Peterkin in the Victorian poet Robert Southey's poem "The Battle of Blenheim",

And everybody praised the Duke  
Who this great fight did win,  
"But what good came of it at last?"  
Quoth little Peterkin.  
"Why that I cannot tell" said he,  
"But t'was a famous victory".

What good at last has come from efforts to influence governments? It must come as no surprise given the nature and difficulty of the task, that definable and specific gains have been small. It is true of the Royal Society of

Chemistry's efforts and I believe of those of the American Chemical Society. Nevertheless, gains there have been and I would expect these to increase as governments learn to trust us more and see the strength of our case. Dr Tom Inch will have more to say about our successes but I can clearly recall three. 1. In the early days we succeeded in modifying legislation which, if passed in its original form, would have required professional chemists to join one of the very large trades union which had methods and objectives not at all consistent with ours. 2. What we were able to tell the then Minister of Education and Science about the consequences of the shortage of trained chemistry teachers led to his increasing the grants to chemistry graduates going on for a year's teacher training. 3. Our submission about the effect on research and the long term health of ICI if it were taken over by Hanson, was a significant element in the government's decision to disallow the take over.

Apart from specific successes one hopes that awareness of the importance of chemistry and the chemical industries and the problems it faces has been improved and that our relationship with government has been strengthened. The Royal Society of Chemistry can at least take comfort from seeing up to ten references each year to their evidence and opinions in Hansard, the official record of the proceedings of the British Parliament.

#### CAN ANYTHING USEFULLY BE DONE AT THE INTERNATIONAL LEVEL?

It should now be evident that influencing a government is hard, slow and needs substantial resources — and is something each country must continue to try to do, but is an international effort practicable and if so, is it desirable?; and is there a place for IUPAC?; could it act as a focus?

I must at this point expand on my earlier statement that although IUPAC has not formally considered whether influencing governments should be on its agenda, it provides substantial help to those who have it on theirs through its work to standardize, regulate and codify matters chemical, the results of which are published regularly in the scientific press and in IUPAC'S own books and

other publications. Its position is made clear in the opening paragraphs of its formal description in the IUPAC Handbook.

"Founded in 1919, the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) is a voluntary, non-governmental, non-profit association of National Adhering Organizations presently representing the chemists of 43 member countries. In addition, there are 13 Observer Countries, 37 Associated Organizations and 160 Company Associates.

The objectives of the Union are:

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

(ii) to study topics of international importance to pure and applied chemistry which need regulation, standardization, or codification;

(iii) to cooperate with other international organizations which deal with topics of a chemical nature;

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

In pursuing these objectives the Union observes a basic policy of political nondiscrimination and affirms the rights of chemists of any country to adhere to or to associate with international activity in the field of chemistry without regard to race, religion, or political philosophy".

Its conferences under the heading "Chemistry Research Applied to World Needs" (CHEMRAWN) are especially relevant. The seventh and eighth in the series were "The Chemistry of the Atmosphere" Baltimore 1991 and "Chemistry and Sustainable Development" Moscow 1992. These attract wide audiences and at the final session a set of conclusions recommendations and future actions to be taken is agreed. After the Baltimore and Moscow conferences these were sent to the governments of the United States and of Russia respectively and widely circulated to others. Particularly relevant also are the workshops on safety and environmental protective measures in production and research organized by the Committee on Chemistry and Industry (COCI) and by the work of the Task Force on Scientific Aspects of the Destruction of Chemical Warfare Agents.

But to return to our main concern, attempting to influence governments face to face and the merits of mounting

an international effort. The advantages of exchanging information between countries, the need for agreed data, about the effects of chemicals on the environment for example is obvious as is the consequent benefit to those directly discussing such issues with government. It is happening through conferences and publications as well as through cooperative international research; is there a need for more direct action? Would a worldwide forum which produced regular, agreed statements supported by internationally accepted data quicken and ease understanding between governments and the chemistry community?

All chemists and chemistry suffer from the general ignorance about what we do, but it is the chemical industries which suffer most keenly and who are seen as the principal villains of the piece. Lack of understanding and exaggerated fears can lead to excessive and wasteful regulation which is compounded if there is no uniformity of regulation and practice between countries. In order to increase such uniformity and to ease similar difficulties chemical industries have set up regional organizations such as the

European Chemical Industry Council (CEFIC). More recently the International Council of Chemical Associations (ICCA) has come into being to consider the concerns of chemical industries worldwide. At present it is an informal organization with as yet no permanent staff.

Among its members are CEFIC, the Chemical Manufacturers' Associations of the United States and of Canada, the Chemical Industries Association of the United Kingdom and their equivalents in Japan and Australia. But because these organizations are set up and controlled by those who in the eyes of the public, and often of government, are themselves the accused, their pronouncements are likely to be greeted by a comment similar to that made famous by Mandy Rice-Davis "Well he would (say that) wouldn't he?". The same could not so readily be said of pronouncements coming from an organization with a more neutral stance, an organization concerned with all aspects of chemistry and having in it chemists of all types, academic, industrial and governmental, — an international counterpart in fact to the national chemical societies. IUPAC by its nature and by

its stated objectives could well be a place for it. To be effective, it would need strong financial support from the chemical industries for it has always been a feature of the Union that its members not only give freely of their time but also obtain substantial financial support for their work from external agencies, consequently its financial resources are slender.

I have the uneasy feeling that all this has been what my old headmaster would have called a laboured demonstration of the obvious, but hope it serves to promote discussion. I leave you with the hope that even though our efforts may not lead to us chemists being counted amongst the angels that at the least we shall be looked on much as we used to when I first became one, as well intentioned, slightly dotty people who look as if they make their own clothes.

*\*Presented at 14th meeting of the International Chemical Society Presidents, Coimbra, 13-14 August 1993*

*\*\* Treasurer IUPAC; Past-President of the Royal Society of Chemistry (UK)*

# Biodinâmica

## Biónica Aplicada Lda.

RUA DA GUINÉ, 2-2º E  
1100 LISBOA-PORTUGAL  
TEL. 815 07 60 — FAX 815 07 70

### INSTRUMENTAÇÃO

HI-TECH SCIENTIFIC - Stopped Flow e instrumentação para estudos de cinética de reacções rápidas.

PHOTON TECHNOLOGY INTERNATIONAL (PTI) - Fontes de Radiação, Fluorímetros (estado estacionário e de tempos de vida), Lasers de Azoto com ou sem laser de corantes, Fluorescência de Rácio, software.

IBH - Tempos de vida, Lâmpadas pulsadas, Detecção ultra rápida (fotomultiplicadores e instrumentação), software.

OLIS - Espectrofotómetros clássicos modernizados. Monocromadores de Scanning Rápido (até 1000 scans/sec).

CANBERRA INDUSTRIES - Instrumentação nuclear, detectores de estado sólido, etc.

BROOKHAVEN INSTRUMENTS - Analisadores de tamanho de partículas por dispersão de luz,

centrifugação e electrocinética.

KINETIC SYSTEMS - Mesas e "breadboards" para óptica.

GENTEC - Medidores de energia para lasers.

LASER SHIELD - Óculos de protecção para radiação laser (Nd-Yag, CO<sub>2</sub>, He-Ne), espectro largo e UV.

CORION - Gama completa de filtros ópticos.

STRAWBERRY TREE COMPUTERS - Placas e software para aquisição de dados.

HELLMA - Células (cuvettes) em vidro e quartzo.

Desenvolvimento e construção de instrumentação.

Exponha-nos as suas necessidades

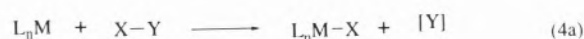
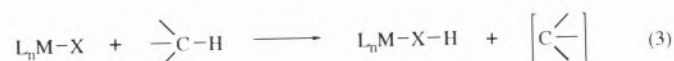
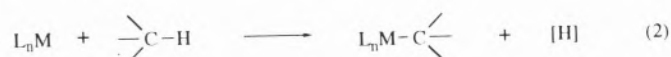
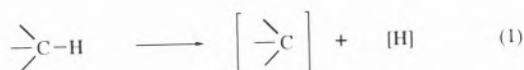
# Activação C-H por via organometálica

CARLOS C. ROMÃO\*

## DEFINIÇÃO, ÂMBITO E INTERESSE

As ligações C-H são das ligações químicas mais fortes e menos reactivas, permanecendo inertes perante um número muito elevado de reagentes e condições reaccionais. Todavia, o grande interesse prático das suas possíveis transformações tornou a chamada activação C-H num tema importante da química orgânica, inorgânica e bioquímica, com particular ênfase na última década.

Na essência, a activação C-H é uma reacção ou passo reaccional que provoca a cisão desta ligação, eq.(1):

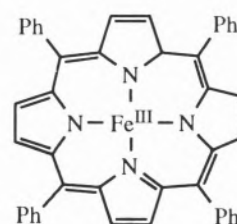


Na sua generalidade, esta definição omite a natureza dos reagentes que a promovem bem como o destino dos fragmentos dela resultantes os quais podem originar uma boa variedade de produtos, como se mostra no Quadro 1.

Entre os reagentes ou catalisadores necessários para a activação, os derivados de metais de transição desempenham um papel importante participando em processos de activação C-H dos três modos representados nas equações (2-4) dos quais apenas o referido na eq. (2) é de natureza organometálica por conduzir à formação de ligações M-C.

Embora não se possam considerar organometálicos e estejam, por isso, fora do contexto do presente artigo, os processos gerais de activação C-H das eqs. (3) e (4) merecem, pela sua importância, uma breve referência. No processo descrito na eq. (3), a coordenação do metal a uma espécie X produz um complexo altamente reactivo, capaz de activar a ligação C-H num passo posterior, sem formação de ligações M-C. Este processo é oriundo da bioquímica existindo em diversos metalo-enzimas dos quais o mais conhecido é o citocromo P-450. Este metalo-enzima de Fe, existente

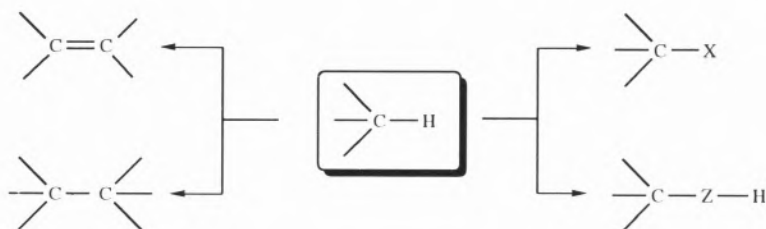
no fígado, é responsável pelo metabolismo de várias ligações C-H que são hidroxiladas aos respectivos alcoóis (Quadro 1, Z = O). Diversos modelos inorgânicos (biomiméticos) deste enzima, como o complexo **1**, de tetrafenilporfirina (TPP) e Fe<sup>III</sup>, têm sido preparados e estudados.



**1**

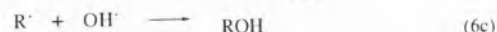
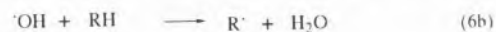
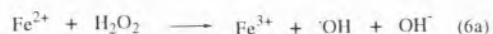
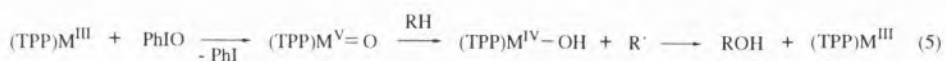
O anel porfirínico (porf), independentemente dos seus substituintes, é comum a todos estes compostos modelo mas outros metais como o Cr e o Mn podem também ser usados em lugar de Fe. As espécies activas destes compostos são os oxo complexos (porf)M=O os quais podem ser originados por reacção com O<sub>2</sub>, ou outras substâncias capazes de doar átomos de O, nomeadamente PhIO e ROOH eqs.(5).

O último tipo de activação, descrito em (4), é típico dos processos de hidroxilação usados em química orgânica sendo o mais antigo o reagente de Fenton no qual um sal Fe<sup>III</sup> decompõe a água oxigenada formando radicais ·OH que hidroxilam o hidrocarboneto, (6 a-c). Vários processos semelhantes são



Z ≡ CO, CO<sub>2</sub>, O, S, etc.

Quadro 1: Produtos da funcionalização de alcanos.



conhecidos em química orgânica (p. ex. sais de  $Co^{III}$ ) e bioquímica.

Devido à natureza radicalar dos processos descritos nas equações (3-6), a selectividade de ataque em ligações C-H é a esperada com base na ordem decrescente de estabilidade dos radicais de hidrocarbonetos i.e.,  $3^{\circ} > 2^{\circ} > 1^{\circ}$ . Mais recentemente, Barton desenvolveu um outro sistema de hidroxilações e oxidações, também baseado em sais de Fe e  $O_2$ . O mecanismo desta reacção ainda não é bem conhecido mas parece diferente do do reagente de Fenton devido à diferente selectividade que favorece a oxidação de grupos  $CH_2$  sobre grupos  $CH_3$  ou  $CH$ .<sup>1d</sup>

Existem ainda outros processos de activação C-H de natureza organometálica. Todavia, pelo seu carácter radicalar, destacam-se do habitual campo de acção da química organometálica pelo que não serão abordados. Exemplos são a vitamina  $B_{12}$  e, importante pelas suas potenciais aplicações laboratoriais, a dimerização desidrogenativa de alcanos (vd Quadro 1) realizada por fotossensibilização de vapores de Hg.<sup>1e</sup>

Como veremos, a natureza da activação C-H por via organometálica não radicalar é diferente, invertendo a ordem de selectividade e tornando mais reactivas as ligações C(sp<sup>3</sup>)-H primárias. Esta selectividade é especialmente interessante na medida em que permite a activação de qualquer hidrocarboneto, incluindo  $CH_4$ , e não apenas dos que possuem ligações C-H mais fracas ou mais reactivas quer iónica quer radicalmente (ligações C-H activadas por substituição no carbono). Do ponto de vista industrial, a activação C-H pode constituir uma via alternativa para o acesso directo, a partir de alcanos, a uma variedade de produtos e intermediários de interesse industrial, como alcoóis, ácidos carboxílicos, aldeídos, olefinas etc. (vd Quadro 1). Estrategicamente, esta alternativa é particularmente interessante se tivermos em conta a mudança que se tem processado nas matérias-primas da indústria

química, a qual, após o domínio do acetileno nos anos 20-40 e do etileno nos anos 50-70, tende actualmente para a utilização de alcanos, a maior fonte de carbono orgânico existente na Terra.

A reutilização e conseqüente valorização dos resíduos de hidrocarbonetos acumulados pela sociedade industrial, dificilmente degradáveis e usados em toneladas muito grandes, pode ser resolvida pelo mesmo tipo de química. A reciclagem de óleos pesados, de poliolefinas (polietileno e polipropileno) e de metano, (gás fortemente agravante do efeito de estufa) por transformação em produtos oxigenados, biodegradáveis, solúveis em água, ou outros reutilizáveis, seriam exemplos marcantes e de grande impacto económico e ambiental.

Do ponto de vista académico, o interesse é acrescido na medida em que a activação C-H ainda é um desafio a vencer. Como veremos, ela é possível mas ainda não tem expressão industrial pois os resultados obtidos são modestos em termos de reactividade e particularmente pobres no domínio, industrialmente decisivo, da funcionalização catalítica de hidrocarbonetos, principal objectivo a atingir.

Na referência 1 reúnem-se os melhores textos gerais e de revisão sobre todos os aspectos da activação C-H e suas aplicações. O livro de texto da referência 5, ou qualquer outro em química organometálica e catálise homogénea, serão úteis para elucidar muitos outros aspectos da química organometálica referidos no texto. As referências da literatura primária são reduzidas às posteriores ao artigo de revisão de Crabtree (1985) peça fundamental neste domínio.<sup>1c</sup>

#### A BAIXA REACTIVIDADE DA LIGAÇÃO C-H: DIAGNÓSTICO E TERAPEUTICAS

Já acima se aludiu à baixa reactividade da ligação C-H particularmente evidente no caso dos alcanos que são das substâncias menos reactivas que se

conhecem. Esta inércia reaccional resulta da conjugação de diversos factores como sejam: a inexistência quer de pares de electrões não partilhados (pnp) quer de orbitais vazias de baixa energia, a baixa polaridade da ligação C-H e a forte energia de ligação (90-110 Kcal/mol). Estes dois últimos argumentos não serão certamente decisivos por si só pois a molécula de  $H_2$  também tem uma elevada energia de ligação e polaridade nula, sendo no entanto facilmente activada por metais de transição.<sup>2</sup> O diagrama de orbitais moleculares do  $CH_4$ , esquematizado na Fig.1, revela, todavia, a origem e importância dos dois primeiros argumentos.

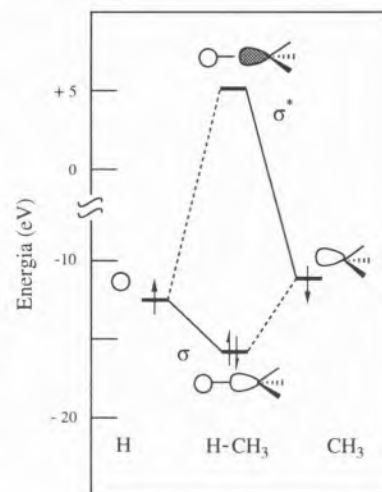


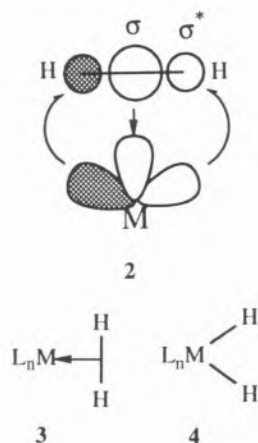
Figura 1. Diagrama de Orbitais Moleculares do  $CH_4$

Como se vê, a separação energética entre as orbitais ligantes e anti-ligantes é muito grande não existindo entre elas quaisquer orbitais não ligantes, quer cheias (pnp) quer vazias (LUMO de baixa energia), que confeririam à molécula propriedades nucleófilas ou electrófilas, respectivamente. Assim, um electrófilo apenas pode reagir com um alcano se atacar as orbitais ligantes,  $\sigma$  C-H, retirando-lhes densidade electrónica o que é evidentemente difícil dada a elevada estabilidade (baixa energia) dessas orbitais e o facto do lobo centrado no C ser estereoquimicamente bastante inacessível por causa dos outros 3 substituintes. Por outro lado, a alta energia das orbitais vazias  $\sigma^*$  C-H torna difícil a um nucleófilo ceder-lhe (ou compartilhar) os seus electrões. A reactividade dos hidrocarbonetos (incluindo alcanos) face a superácidos e a sua relutância em reagir com

nucleófilos (os alcanos não reagem) confirmam esta análise. Evidentemente, a acção cumulativa e simultânea destes dois efeitos facilitará a adição à ligação C-H como aliás se verifica na adição de carbenos singuleto a hidrocarbonetos.

Neste ponto, a comparação com o caso da activação de H<sub>2</sub> é particularmente elucidativa da problemática existente e das soluções possíveis.

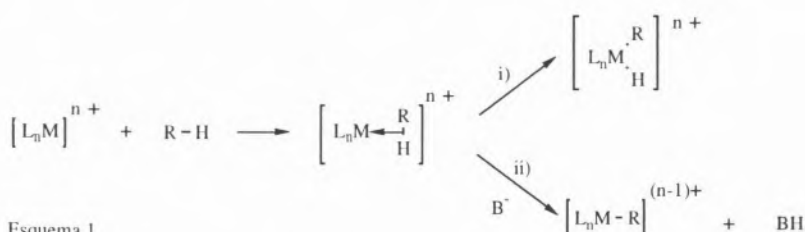
Na molécula de H<sub>2</sub> também há uma grande separação entre os níveis σ H-H e σ\* H-H, estando a energia de σ H-H e de σ\* H-H ambas um pouco abaixo da energia das orbitais σ C-H e σ\* C-H, respectivamente. Por esta razão, embora se coordene mais dificilmente a um electrófilo (p. ex. centro metálico) através da sua orbital preenchida σ H-H (ligante), o H<sub>2</sub> recebe mais facilmente electrões dum nucleófilo na sua orbital σ\* H-H (anti-ligante). Este tipo de interacção com um fragmento L<sub>n</sub>M capaz de, simultaneamente, aceitar os electrões σ H-H e doar electrões *d* para a orbital σ\* H-H, como esquematizado em 2, resultará num enfraquecimento (menos electrões ligantes e mais electrões anti-ligantes) e eventual destruição da ligação H-H. Assim, dependendo do balanço doação σ vs. aceitação π, existirá um contínuo de ângulos e distâncias entre as situações extremas 3 (complexo σ, L<sub>n</sub>M-(η<sup>2</sup>-H<sub>2</sub>)) e 4 (dihidreto, L<sub>n</sub>MH<sub>2</sub>).



Esta asserção tem sido experimentalmente confirmada num grande número de complexos de H<sub>2</sub>. A elevada acidez de Brønsted de muitos destes complexos, eq. (7), é também uma característica muito importante mesmo em casos em que n = 0.<sup>2</sup>

Lida de outro modo, a eq. (7) representa a cisão heterolítica do H<sub>2</sub> activada por coordenação a um electrófilo.

Transpondo estes factos para a ligação C-H poder-se-ão estabelecer como estratégias para a sua activação: i) a adição oxidativa; ii) a activação electrófila com remoção de H<sup>+</sup>, tal como representadas no esquema 1.



Esquema 1

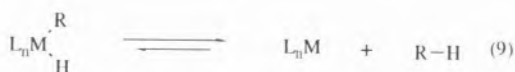
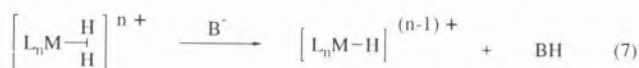
Ambas as estratégias implicam a formação de um complexo entre a ligação C-H e o fragmento metálico. Se este tiver as orbitais de energia e simetria adequadas a uma forte retrodoação para as orbitais σ\* C-H então ocorrerá a adição oxidativa. Se ele for essencialmente aceitador de electrões σ C-H, a remoção de H<sup>+</sup> conduzirá à cisão C-H. A esta via ii) chama-se activação electrófila e, de acordo com a natureza do metal, veremos que pode apresentar dois tipos de mecanismos: a activação electrófila propriamente dita e a metátese de ligações σ. Um ponto interessante sublinhado pelos cálculos teóricos, é o de que, ao contrário do caso da coordenação de H<sub>2</sub>, o mínimo de energia numa interacção entre L<sub>n</sub>M e C-H se observa para a espécie L<sub>n</sub>M-(η<sup>1</sup>-C-H) e não L<sub>n</sub>M-(η<sup>2</sup>-C-H) em virtude da repulsão estereoquímica entre L<sub>n</sub>M e os pares partilhados das outras ligações C-H.<sup>1a</sup>

Perante este quadro aparentemente simples resta identificar os factores responsáveis pela dificuldade de obter exemplos claros de adição oxidativa do tipo i), tão frequentes na química do H<sub>2</sub>. Estes factores são de dois tipos: uns relacionam-se com os aspectos termodinâmicos e cinéticos da reacção, outros com a viabilidade da formação dos complexos σ, L<sub>n</sub>M-(η<sup>2</sup>-C-H).

O primeiro tipo de problemas foi abordado por estudos termoquímicos de energias de ligação M-C e M-H,<sup>3</sup> e por estudos cinéticos sobre a reacção inversa, i.e., a eliminação redutiva representada pelo exemplo da eq. (8).<sup>4</sup>

Esta reacção é normalmente muito rápida e favorável o que se traduz pela existência de um número muito reduzido de complexos com ligandos hidreto e alquilo em posições *cis* (cis alquilo-hidreto). A facilidade desta eliminação redutiva é também um dos aspectos importantes dos mecanismos de hidrogenação catalítica de olefinas nos quais constitui o último passo regenerando a espécie cataliticamente activa e libertando o hidrocarboneto hidrogenado.<sup>5</sup>

No caso da eq. (8) a eliminação de CH<sub>4</sub> é espontânea e exotérmica a -20°C e tem uma baixa energia de activação. De acordo com o princípio da reversibilidade microscópica, a adição oxidativa também deverá ter uma baixa barreira de activação pelo que será de esperar que a reacção esteja sob controle termodinâmico o qual dependerá do balanço da energia das ligações formadas e quebradas no processo e da energia do fragmento L<sub>n</sub>M, eq. (9). Na maioria dos complexos de metais de transição, a energia das ligações M-C, M-H e C-H é de cerca de 30, 60 e 100 Kcal/mol, respectivamente, o que torna a eliminação redutiva termodinamicamente favorável no geral (ΔG < 0).



Para inverter a eq. (9), i.e., para favorecer a reacção de adição oxidativa, há que tornar o alquilo-hidreto estável maximizando a energia das ligações M-C e M-H e/ou desestabilizando o fragmento  $L_nM$  (fragmento  $L_nM$  de alta energia). Dentro dos metais de transição serão então mais reactivos os complexos da 3ª série (5d) por possuírem maiores energias de ligação metal-ligando do que os da 1ª e 2ª séries. O uso de fragmentos de elementos  $d^0$  ou  $f$  também permitirá obter energias de ligação M-C e M-H com valores acima da média dos metais de transição.<sup>3,4</sup> Valores de  $D(L_nM-C) + D(L_nM-H) > 110$  kcalmol<sup>-1</sup> já podem tornar termodinamicamente mais favorável a reacção inversa de (9). Um reforço das ligações M-C resulta também do baixo impedimento estereoquímico de  $L_nM$ , pois tem sido demonstrado experimentalmente que a energia da ligação M-C é claramente dependente da pressão estereoquímica em torno do elemento central.

No que se refere à viabilidade de formação do complexo  $\sigma$ , a resposta afirmativa foi sendo dada através da acumulação de dados sobre as chamadas ligações agósticas. Este termo, que em grego clássico significa agarrar-se a si

mesmo, foi proposto por Green e Brookhart para descrever as ligações C-H altamente distorcidas que se vinham identificando em cada vez maior número por espectroscopia de infra-vermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN) e, especialmente, nas estruturas obtidas por difracção de raios-X e neutrões.<sup>6</sup>

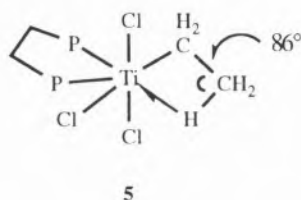
Alguns exemplos da Fig. 2 mostram o tipo de distorções observado. No composto **5** o ângulo C-C-H de 80° só pode ser explicado pela interacção agóstica entre o H do grupo etilo e o Ti. Mais distorcido ainda é o ângulo Ti-C-H do grupo metilo do complexo análogo **6**. Estas distorções podem ser entendidas como resultantes da doação intramolecular de electrões  $\sigma$  C-H para o metal que está insaturado do ponto de vista electrónico (apenas 12 electrões) e coordenativo (apenas 5 ligações). O esperado enfraquecimento da ligação C-H agóstica resultante desta interacção, traduz-se num aumento do seu comprimento (5-10% mais longa) numa diminuição da sua energia da vibração de extensão C-H (nas ligações C(sp<sup>3</sup>)-H...M o valor observado é de 2700-2350 cm<sup>-1</sup> em vez dos habituais 2900 cm<sup>-1</sup>) e na diminuição da constante de acoplamento J (<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H) nos espectros de RMN (nas ligações C(sp<sup>3</sup>)-

H...M observam-se 75-100 Hz em vez dos habituais 120-130 Hz). Deste modo, as ligações agósticas podem ser consideradas como autênticos estados de transição congelados da cisão concertada da ligação C-H e um estudo sistemático das respectivas distâncias e ângulos permite concluir que a cisão só se dá quando a distância do metal à ligação é muito curta.<sup>1c</sup> Assim, para além da vantagem termodinâmica que pode constituir, o baixo impedimento estereoquímico de  $L_nM$  é absolutamente essencial para a formação do complexo  $\sigma$ ,  $L_nM-(\eta^2-C-H)$ . A fácil desprotonação da ligação agóstica de **7**, em meio aquoso, para dar **8**,<sup>7</sup> apenas vem sublinhar a importância do complexo  $\sigma$  na remoção de H<sup>+</sup> da ligação C-H, em sintonia com a activação de H<sub>2</sub>.

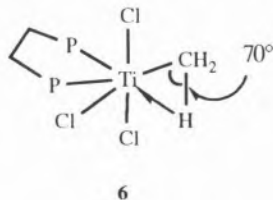
### ANTECEDENTES DA ACTIVAÇÃO C-H ORGANOMETÁLICA

Os factos e conjecturas da secção anterior estabelecem um quadro bastante nítido das estratégias a seguir para obter exemplos claros e úteis de activação C-H. Todavia, no início dos anos 80, esta reacção era já conhecida em química organometálica embora não existissem exemplos claros e de alto rendimento/selectividade a nível intermolecular. De facto, a apetência de determinados centros metálicos para a formação das ligações agósticas, mais não veio do que justificar a facilidade da reacção de ciclometalação, eq.(10), a versão intramolecular de activação C-H, actualmente muito bem estudada.<sup>8</sup> O primeiro exemplo deste tipo de reacção data de 1963 e está representada na eq.(11).

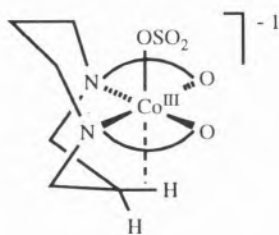
Particularmente frequente é a activação intramolecular de ligações *ortho*-C-H, dos anéis benzénicos da PPh<sub>3</sub> coordenada (ortometalação) **9**.



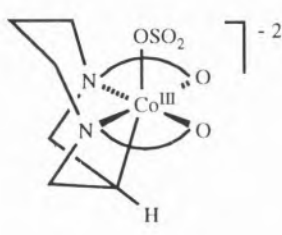
5



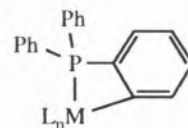
6



7



8



9

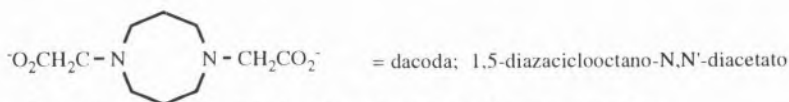
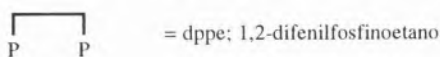
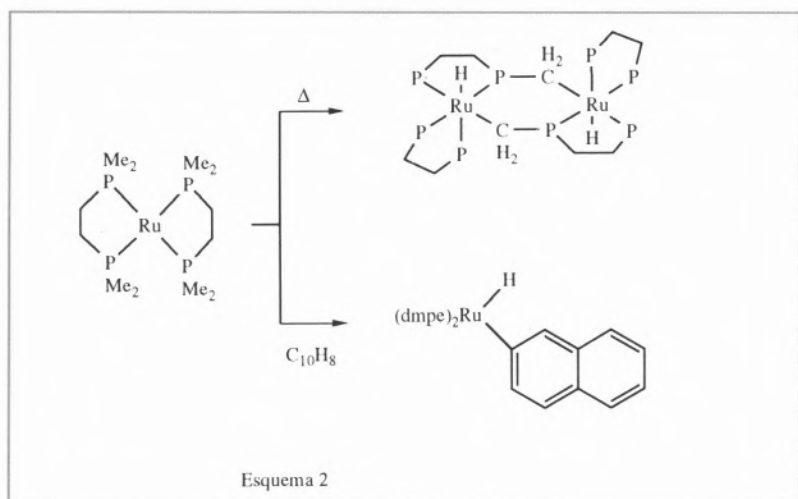
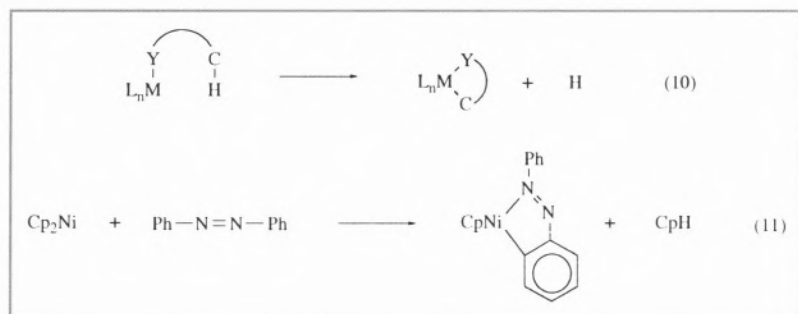


Figura 2. Ligações agósticas, 5, 6 e 7; em 8 o prólão agóstico de 7 foi removido com base

A abundância de exemplos deste tipo de ciclometalações face à raridade das adições oxidativas intermoleculares, é atribuída à vantagem termodinâmica da formação de um metalociclo (efeito de quelacção) e chegou a ser tida como praticamente impeditiva da observação destas. Todavia, já em 1965, Chatt havia





mostrado a viabilidade de uma competição entre adições intra e intermoleculares, como se mostra no esquema 2.

Por outro lado, resultados como a formação dos compostos  $\text{Cp}_2\text{WHPPh}$  e  $\text{Cp}_2\text{WH}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})$  por reacção de “ $\text{Cp}_2\text{W}$ ” com benzeno ou  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}_2$ , obtidos por M. L. H. Green nos anos 70, mostravam que a activação C-H intermolecular era possível.

Sistemas catalíticos de permuta H/D, tendo como precursores polihidretos como  $\text{ReH}_7(\text{PPh}_3)_2$  ou  $\text{Cp}_2\text{NbH}_3$ , mostram que a cisão C-H também pode ser rápida e catalítica. O ciclo de permuta H/D catalisado pelo complexo  $\text{Cp}_2\text{NbH}_3$  (ou  $\text{Cp}_2\text{NbD}_3$ ), esquema 3, mostra a existência de uma competição entre a adição oxidativa de  $\text{H}_2(\text{D}_2)$  e C-H (C-D) ao centro metálico implicando a semelhança entre a activação H-H e C-H já aludida no plano teórico.

Ainda no domínio da catálise, foram efectuadas reacções de desidrogenação catalítica, produzindo olefinas a partir de alcanos, usando catalisadores de hidrogenação e condições de remoção de  $\text{H}_2$ . Estas reacções que discutiremos na última secção, mostram a possibilidade de real de inverter a eliminação reductiva de alquilhidretos como previsto na eq. (9).<sup>9</sup>

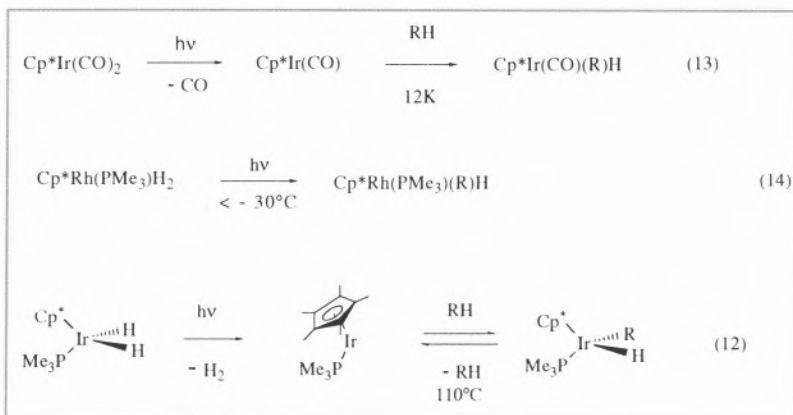
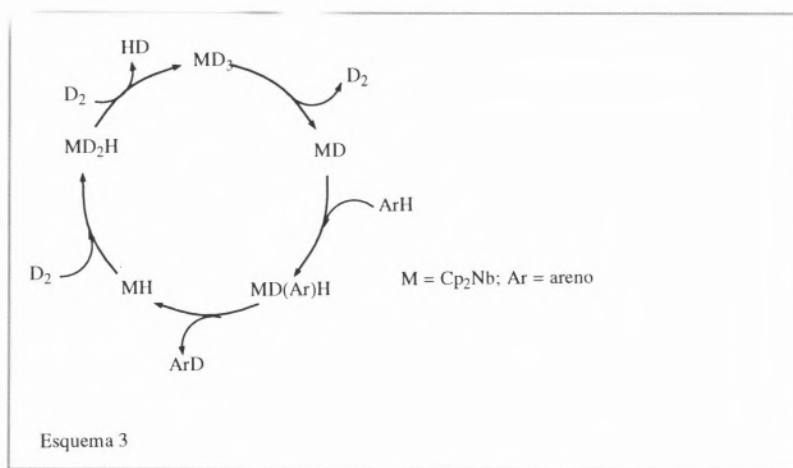
Outro tipo de permuta H/D, catalisado por complexos de  $\text{M}^{\text{II}}$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ) em meio aquoso ácido, foi o primeiro que mostrou a selectividade areno > alcano ( $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ ) inversa da observada nas reacções radiculares de activação C-H (orgânicas e bio-inorgânicas). O estudo detalhado desta reacção, principalmente levado a cabo por Shilov, revelou tratar-se de um mecanismo de verdadeira activação electrofílica e produziu os primeiros exemplos de funcionalização (cloração) de hidrocarbonetos, como veremos mais adiante.

### ACTIVAÇÃO C-H INTERMOLECULAR POR COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS

#### Activação C-H por adição oxidativa

Os primeiros resultados mecanisticamente inequívocos deste tipo de reacção, foram descritos em 1982 de modo quase simultâneo por três grupos independentes, Bergman, Jones e Graham, respectivamente nas eqs.(12), (13) e (14) ( $\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$ ).

Os fragmentos organometálicos



são gerados por fotólise, sendo isoestruturais e isoelectrônicos, apenas com diferenças de metal (Rh ou Ir) e ligandos (CO ou  $\text{PMe}_3$ ). Em consequência do controle termodinâmico destas adições oxidativas, o processo de activação C-H é mais rápido, nos dois sentidos, para o complexo de Rh dado que as ligações M-C e M-H são mais fracas para o Rh do que para o Ir. A baixa energia de activação é posta em particular destaque pela facilidade com que a activação C-H tem lugar numa matriz sólida a 12K, eq.(14). Sendo o mais estável, o sistema  $[\text{Ir}] = \text{Cp}^*\text{Ir}(\text{PMe}_3)$  foi o mais estudado, mostrando-se no esquema 4 alguns exemplos das suas reacções com diversos substratos.

As ligações C-H activadas por este fragmento tanto podem ser do tipo aromático,  $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}$ , como alifático,  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$  seguindo estas a ordem de selectividade  $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ . Na realidade, todos os hidrocarbonetos reagem com  $[\text{Ir}]$  pelo que a utilização de Xénon líquido como solvente inerte, foi muito útil para evitar reacções competitivas e isolar os alquilo-hidretos,  $[\text{Ir}](\text{H})\text{R}$ , puros para caracterização analítica e espectroscópica.<sup>10</sup> As

constantes de equilíbrio de algumas reacções de competição dão claras indicações sobre a selectividade e os factores que a determinam.<sup>11</sup> Assim, o valor de  $K_{\text{eq}}$  da eq. (15) mostra claramente que a selectividade  $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$  tem uma raiz termodinâmica, do mesmo modo que o valor de  $K_{\text{eq}}$  da eq. (16) põe em relevo a importância do impedimento estereoquímico na estabilidade dos produtos.

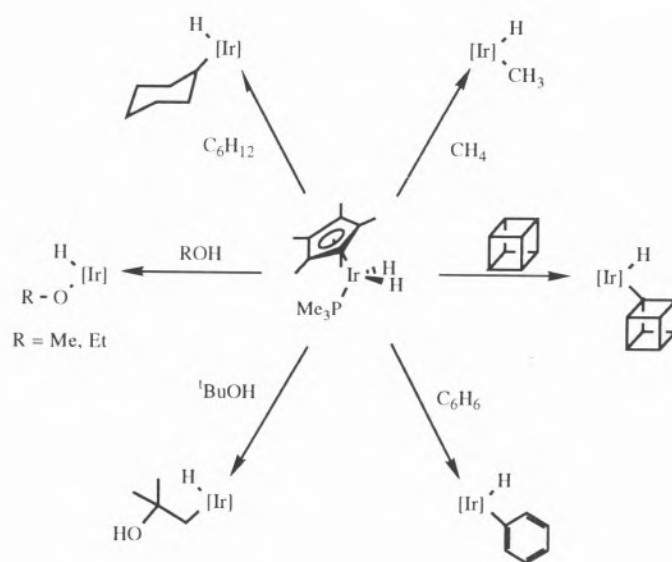
De facto, no primeiro caso a competição entre um C secundário e um C primário é claramente favorável a este último ( $K_{\text{eq}}$  (15) = 10.8;  $\Delta G^\circ = -2.0$  Kcalmol<sup>-1</sup>) enquanto que no segundo caso ( $K_{\text{eq}}$  (16)  $\geq 20$ ;  $\Delta G^\circ = -2.5$  Kcalmol<sup>-1</sup>) ambos os carbonos são primários mas o impedimento estereoquímico é bastante diferente e necessariamente menor no derivado com o grupo <sup>t</sup>Bu mais afastado do metal. A soma das energias de ligação  $\text{D}[\text{Ir}]\text{-H} + \text{D}[\text{Ir}]\text{-Cy}$  é da ordem de 135 Kcalmol<sup>-1</sup> o que confirma as previsões anteriormente mencionadas, de que o controle da reacção é termodinâmico e de que só valores de  $\text{D}[\text{M}]\text{-C} + \text{D}[\text{M}]\text{-H} > 110$  kcalmol<sup>-1</sup> ( $[\text{M}] = \text{L}_n\text{M}$ ) podem dar origem a activação C-H. A reacção descrita na eq. (17) é de 1ª ordem em  $[\text{Ir}]\text{-}$

(H)Cy, e de ordem 0 em PhH.

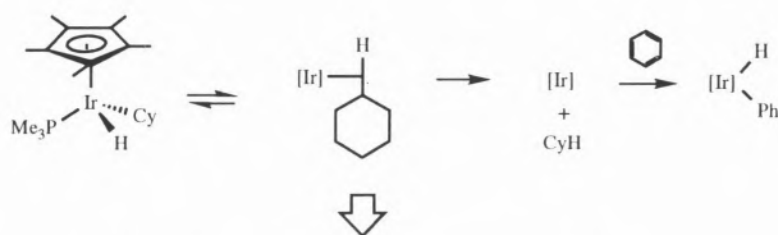
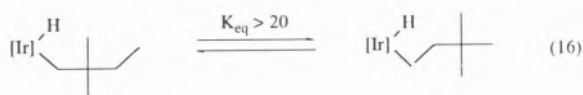
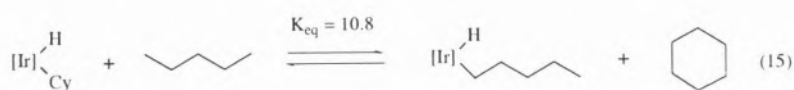
Inesperadamente, porém, ela também é independente da concentração de  $\text{PMe}_3$  mas é retardada por excesso de ciclohexano. Esta dependência levou à proposta de mecanismo representada no esquema 5.<sup>11</sup>

Na caixa do mesmo esquema representa-se o mecanismo que permite explicar a permuta H/D observada entre o Ir e o carbono a ele ligado, C $\alpha$  (exclusivamente este). Sendo a constante de velocidade desta permuta aproximadamente igual à constante de velocidade da reacção, pode concluir-se que o passo controlador da reacção é a descomplexação do ciclohexano do metal. Dito de outro modo, este mecanismo implica a existência de um complexo entre o CyH e o  $[\text{Ir}]$  cuja dissociação controla a velocidade de reacção com o outro hidrocarboneto (PhH neste caso), como já referido no esquema 1.

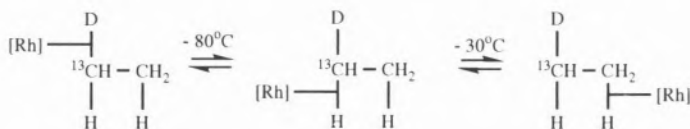
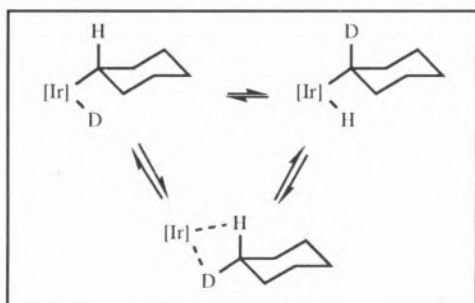
Os estudos de marcação isotópica do esquema 6 confirmam este tipo de coordenação mostrando a migração do fragmento  $[\text{Rh}]$  ao longo da cadeia alifática. Deste modo, qualquer adição do metal a uma ligação C-H secundária, será seguida de rearranjo, com migra-



Esquema 4



Esquema 5



Esquema 6

ção de LnM até chegar à posição termodinamicamente mais estável, i.e., a um C primário.<sup>12</sup>

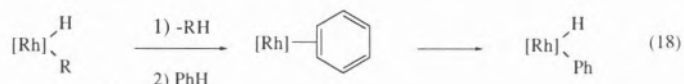
No caso dos hidrocarbonetos insaturados, alcenos e aromáticos, a situação pode ser diferente pois a sua nuvem  $\pi$  pode coordenar-se ao metal. Este pressuposto foi corroborado no caso da reacção de [Rh] com benzeno e naftaleno, onde a coordenação do anel ao [Rh] precede a adição oxidativa da ligação C-H, eq. (18).<sup>13</sup>

Pelo contrário, no caso do fragmento [Ir] a interacção com o etileno faz-se primeiro por adição oxidativa C-H, com formação do vinilo-hidreto [Ir](H)(CHCH<sub>2</sub>), formando-se depois o complexo  $\pi$  mostrando assim a falibilidade de extrapolações apressadas no que respeita aos detalhes mecanísticos destas reacções.<sup>14</sup>

Como se vê no esquema 4, a adição C-H ao metal é competitiva com a adição O-H e, no caso de alcoóis impedi-

dos, (<sup>1</sup>PrOH, <sup>1</sup>BuOH) torna-se mesmo exclusiva. Este facto, simultaneamente importante e surpreendente, deixa entrever a possibilidade de produzir dióis a partir de alcoóis. À partida, este era tido como um dos maiores desafios a vencer no panorama da activação C-H pois a inércia reaccional das ligações C-H sugeria que qualquer outro substrato reagisse preferencialmente a um alceno. Esta ideia, largamente generalizada entre os químicos organometálicos, é falsa, como se comprova pelo pequeno número de exemplos claros de adição oxidativa de H<sub>2</sub>O, alcoóis ou aminas a fragmentos organometálicos, tendo sido induzida pela extrema facilidade de hidrólise de muitos alquilo-complexos R<sub>n</sub>M. Estudos recentes sugerem que, pelo contrário, a adição oxidativa de ligações X-H (X = C, N, O, F) a um complexo organometálico, é termodinamicamente análoga em todos os casos e, geralmente, endergónica. Apenas nos casos de complexos com poucos electrões *d*, em que a doação  $X(\pi) \rightarrow M(d\pi)$  constitui forte reforço da ligação M-X, é que a adição oxidativa de N-H e de O-H é mais favorável do que a adição oxidativa de C-H a qual não pode ser estabilizada por este tipo de efeito visto os alquilos não dispõem de pnp.<sup>1a</sup> De facto, quase todos os complexos R<sub>n</sub>M facilmente hidrolisáveis são espécies em *d*<sup>0</sup>, *d*<sup>1</sup> ou *d*<sup>2</sup>. Nos metais mais à direita da Tabela Periódica, e.g., *d*<sup>6</sup>, *d*<sup>8</sup>, a hidrólise e a adição oxidativa de O-H são, pelo menos em muitos casos, menos favoráveis do que a activação C-H independentemente do seu mecanismo (cf. secção de funcionalização).

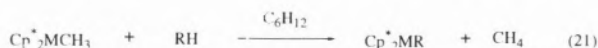
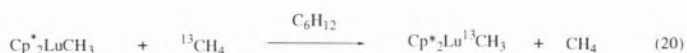
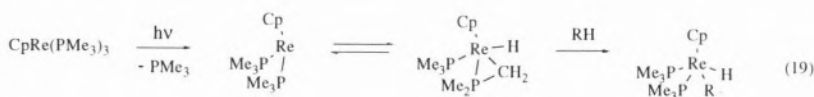
Surpreendente foi também a ausência de ciclometalação como reacção competidora e impeditiva da adição oxidativa intermolecular. A explicação é muito simples e resulta de questões estereoquímicas. Como se disse, uma ligação C-H tende a interactuar com um fragmento L<sub>n</sub>M de topo (L<sub>n</sub>M( $\eta^1$ -C-H) sendo necessário vencer bastante repulsão para atingir o estado de transição para a adição oxidativa C-H o qual é triangular. Se o L<sub>n</sub>M for pouco impedido, as ligações C-H dos seus próprios ligandos terão pouca tendência a aproximar-se do metal para o que necessitariam de uma apreciável distorção (cf. 5 e 6) deixando o caminho livre às ligações de outras moléculas para se aproximar e reagir. Pelo contrário, numa situação de grande impedimento, a aproximação ao



metal de ligações C-H dos próprios ligandos é inevitável, facilitando a ciclometalação e impedindo a aproximação de outras moléculas a distâncias compatíveis com a formação do estado de transição. Assim, enquanto que os complexos  $Cp^*M(PMe_3)$  apenas exibem reacções intermoleculares,  $CpRe(PMe_3)_2$  já apresenta uma competição entre estas reacções e a ciclometalação, como se descreve na eq. (19).<sup>1c,8</sup>

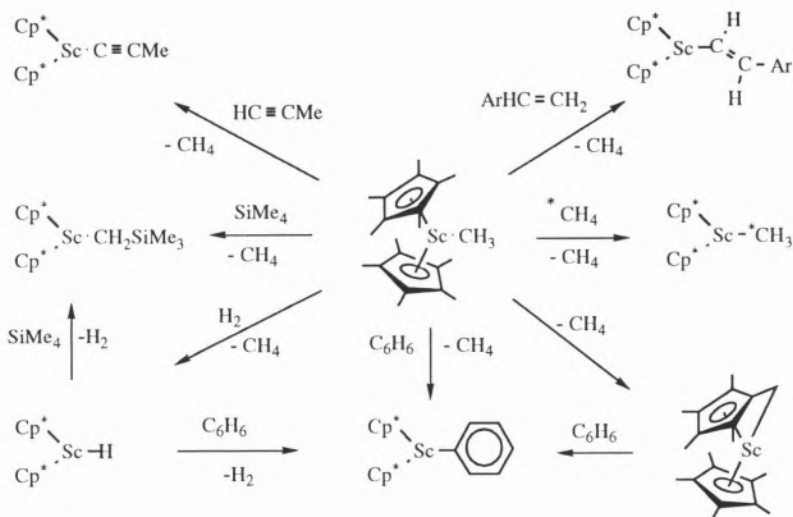
**Activação C-H por Metátese da ligação  $\sigma$**

A possibilidade de realizar a activação C-H com complexos de metais *d*<sup>0</sup> ou *f*, já tinha sido prevista com base na vantagem termodinâmica que as ligações M-C e M-H apresentam nestes casos. Para além disso, o elevado carácter electrófilo destes compostos também sugere a possibilidade de coordenação de ligações C-H passo fundamental da sua activação. A primeira confirmação destes argumentos surgiu em 1983 com a reacção degenerada da eq.(20) levada a cabo por Watson.



Estudos posteriores mostraram a generalidade da reacção intermolecular análoga, eq. (21), para a família de complexos  $Cp^*_2MX$  ( $X = H, R; M = Y, Lu, Sc$ ). A ordem decrescente de reactividade  $Y > Lu > Sc$  na proporção 250:5:1 é paralela à ordem decrescente de carácter electrófilo, e a selectividade, em termos da ligação C-H, é  $sp > sp^2 > sp^3$  ( $1^\circ > 2^\circ$ ). Embora menos activo, o complexo  $Cp^*_2Th(CH_2CMe_3)_2$  reage de modo semelhante. No esquema 7 mostra-se, para o caso do Sc, a variedade de produtos obtida.

A reacção intramolecular de activação de um dos grupos  $CH_3$  do anel é lenta no caso do Sc, mas muito rápida

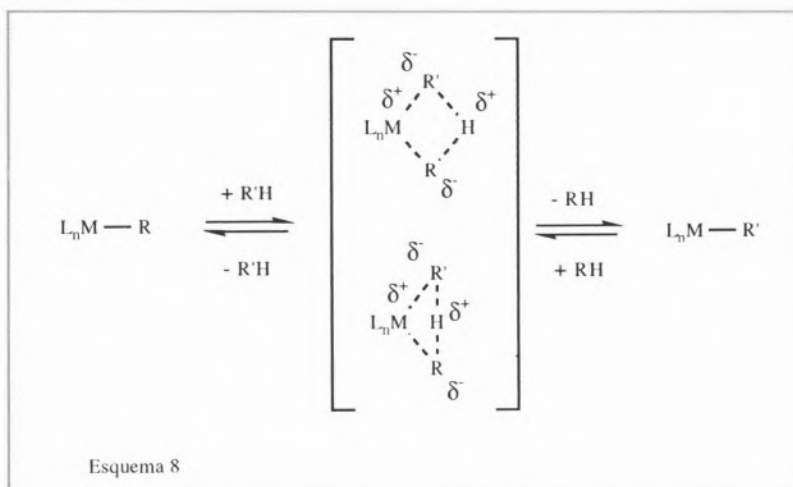


Esquema 7

nos casos de Y e Lu onde está em permanente competição com a adição intermolecular. A lei de velocidades da reacção (21) é de 1ª ordem em [M] e [RH]. A energia de activação é baixa,  $\Delta H^\ddagger \sim 12$ kcal/mol, e a entropia de activação é

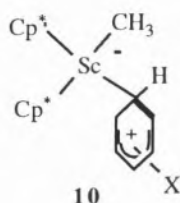
de -35 u.e., denunciando a existência de um estado de transição altamente ordenado. A ordem decrescente dos valores de  $k_{obs}$ ,  $Me_4Si > ciclo-C_3H_6 > CH_4 > C_3H_8 > CMe_4 > CHMe_3$  não se correlaciona com a energia de ligação D(C-H) mas sim com a acidez destas ligações na fase gasosa. O mecanismo actualmente aceite está representado no esquema 8.<sup>1a,1c, 15</sup>

Trata-se de um mecanismo multicêntrico no qual as ligações R-H e R'H são respectivamente quebradas e formadas de uma forma concertada. É precisamente esta troca de ligações que originou o nome metátese de ligações  $\sigma$  para descrever este tipo de activação C-H. Como estes metais não possuem electrões *d*, não há retrodoação para as orbitais  $\sigma^*C-H$ , pelo que não há adição oxidativa. Trata-se assim de um meca-



Esquema 8

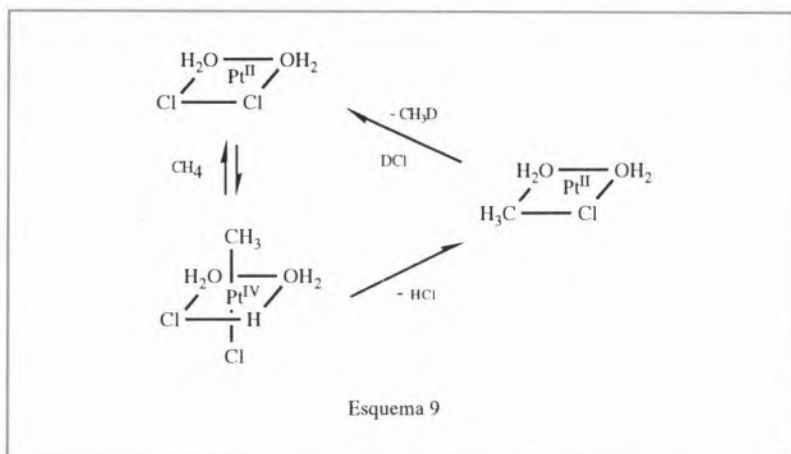
nismo de activação electrófila do tipo ii) (esquema 1) no qual o H<sup>+</sup> é removido pelo ligando rejeitado, alquilo ou arilo. O estado de transição quadrado, habitualmente usado para descrever reacções de 4 centros, pode não ser o mais adequado pois o elevado valor do efeito isotópico cinético da metátese de ligações σ (k<sub>H</sub>/k<sub>D</sub> ~3-5) parece apontar para um estado de transição onde o H se coloca linearmente entre os átomos de C migrando entre eles por efeito de túnel (esquema 8). Ao contrário do que se observa na activação por adição oxidativa eq. (18), os anéis aromáticos não se coordenam ao metal antes da metátese C-H. Dado o carácter altamente electrófilo destes complexos, a coordenação da nuvem aromática geraria um estado de activação do tipo do de Wheland, **10**, típico da substituição electrófila aromática e, como tal, altamente influenciado pela natureza dos substituintes presentes no anel.



Como a velocidade da metátese de ligações σ é independente da natureza dos substituintes nos anéis aromáticos, pode-se excluir o intermediário **10** e considerar, tal como nos hidrocarbonetos alifáticos, a activação da ligação C-H sem intervenção da nuvem π.

#### Activação C-H por via electrófila

A permuta H/D em hidrocarbonetos, catalisada por sais de Pt<sup>II</sup> em solução aquosa, constitui um dos mais importantes resultados de activação C-H por metais de transição e foi objecto de estudo intenso, em particular pelo grupo de Shilov, o qual mostrou que os resultados inicialmente reportados por Garnett e Hodges, referentes à mesma reacção com arenos, eram extensíveis a alcanos. Tipicamente usa-se [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> mas muitos outros sais de Pt<sup>II</sup> ou Pd<sup>II</sup> são activos. Do ponto de vista mecanístico a complexidade da reacção é muito maior do que nos casos anteriores pois o número de espécies presentes na mistura reaccional é mais elevado e a sua natureza reaccional é menos clara. Como exemplo das complicações existentes basta referir

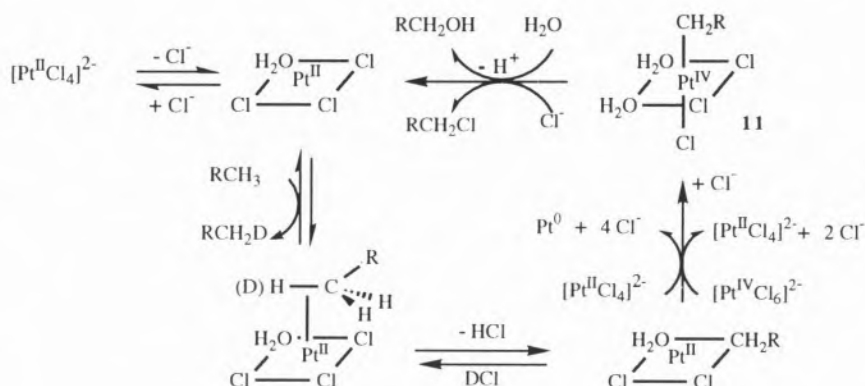


a precipitação de Pt<sup>0</sup> durante a reacção a qual pode ser evitada pela adição de um oxidante como [PtCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> ou outros. Excesso de Cl<sup>-</sup> também bloqueia a reacção que se julga iniciada por complexos como [PtCl<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] ou [PtCl<sub>3</sub>(OH<sub>2</sub>)]. Em resultado de muitos estudos cinéticos, Shilov propôs o mecanismo delineado no esquema 9 para o caso da permuta H/D em CH<sub>4</sub>.

A peça fundamental deste mecanismo é a adição oxidativa de uma ligação C-H a um aquo-cloro complexo de Pt<sup>II</sup> para dar um alquilo-complexo de Pt<sup>IV</sup>. A rápida desprotonação deste complexo (ou a eliminação reductiva de HCl) reforma um alquilo-complexo de Pt<sup>II</sup> o qual pode adicionar DCl e retornar ao complexo [PtCl<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] por eliminação de CH<sub>3</sub>D. Dois entraves principais são levantados a este mecanismo: i) A experiência acumulada na química organometálica de Pt e Pd sugere pouca viabilidade para a adição oxidativa de CH<sub>4</sub> (ou quaisquer outras ligações C-H) a complexos de M<sup>II</sup>; ii) o mecanismo proposto não acomoda o facto experimental de a permuta H/D ser múltipla, i.e., de haver

mais do que uma troca H/D por cada encontro catalisador / substrato. Para explicar este último facto foi mesmo proposta a existência de intermediários carbénicos do tipo Pt=CH<sub>2</sub> que não estão previstos neste mecanismo e para os quais não há qualquer evidência experimental. Recentemente, Labinger propôs um mecanismo alternativo ao de Shilov, representado no esquema 10.<sup>16</sup>

A diferença fundamental entre os dois mecanismos reside na natureza da interacção entre o hidrocarboneto e o centro metálico que deixa de ser uma adição oxidativa para passar a ser uma simples coordenação, seguida de desprotonação, de acordo com o mecanismo electrófilo do tipo ii) (esquema 1). A desprotonação do complexo LnPt(η<sup>2</sup>-H-CH<sub>3</sub>) é conseguida por uma base fraca existente em solução (H<sub>2</sub>O, Cl<sup>-</sup>, acetato,...). Em meio ácido (D<sup>+</sup>) este passo é facilmente reversível formando LnPt(η<sup>2</sup>-D-CH<sub>3</sub>), o qual pode equilibrar com LnPt(η<sup>2</sup>-H-CH<sub>2</sub>D) (cf. caixa do esquema 5) e, por repetição do processo anterior, conduzir a LnPt(η<sup>2</sup>-D-CH<sub>2</sub>D), explicando deste modo a múltipla permuta H/D.

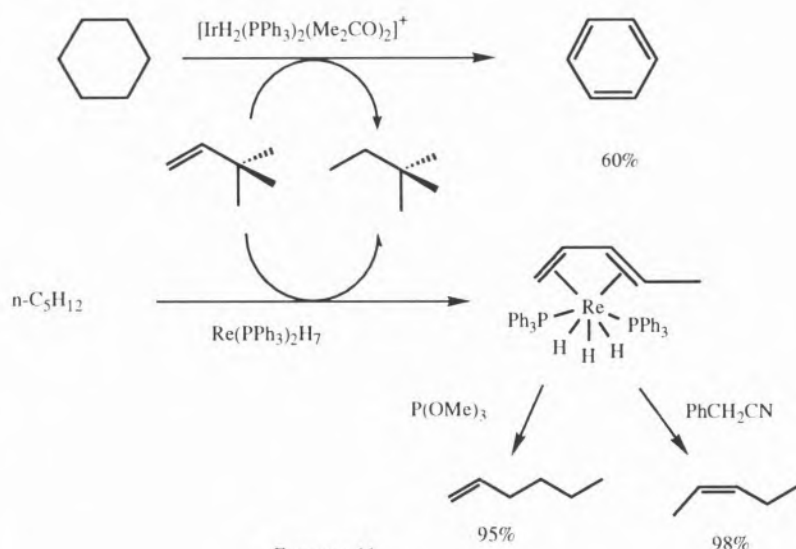


Esquema 10

O aparecimento de Pd ou Pt metálico no decurso da reacção é explicado pela decomposição do alquilo-complexo **11** cuja química determina a capacidade que este sistema possui de permitir a funcionalização catalítica de hidrocarbonetos a alcoóis ou cloretos, abordada na secção seguinte.

### FUNCIONALIZAÇÃO DE HIDROCARBONETOS

O principal interesse prático da activação C-H é a funcionalização de hidrocarbonetos, em particular a dos alcanos, mais abundantes mas menos reactivos. Se examinarmos o Quadro 1, concluiremos que, após a cisão C-H, a funcionalização do hidrocarboneto é conseguida à custa de subsequentes transformações da recém-formada ligação M-C as quais, por sua vez, dependem da natureza do complexo resultante da activação C-H. As reacções de inserção de substratos insaturados (Z= CO, CO<sub>2</sub>, etc. no Quadro 1), largamente utilizadas em química organometálica, seriam uma possibilidade óbvia para a transformação dos alquilo-hidretos L<sub>n</sub>M(H)R obtidos por adição oxidativa. Todavia, devido à excepcional força das ligações M-C e M-H nestas espécies, e.g. Cp<sup>+</sup>Ir(H)Cy, estas inserções não se verificam ou são muito lentas pois implicam a quebra de ligações M-C no estado de transição.<sup>5</sup> Contudo, o ataque de electrófilos pode resultar em funcionalizações selectivas de carbonos primários como na bromação da eq. (22) que produz exclusivamente 1-BrPr ao contrário do processo radicalar clássico. Como já se discutiu, (vd eq. 9) se as ligações M-C e M-H de um complexo L<sub>n</sub>M(H)R forem fracas, a adição C-H é muito facilmente reversível, a menos que se remova o H. Tal como representado na eq. (23), este processo é o inverso de uma hidrogenação e, consequentemente, deve poder ser catalisado por catalisadores de



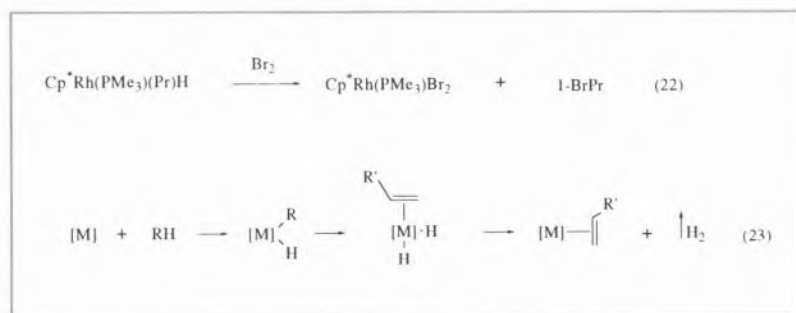
Esquema 11

hidrogenação desde que o hidrogénio seja removido.<sup>17</sup>

No esquema 11, apresentam-se dois exemplos deste tipo de activação de alcanos por desidrogenação, a qual é extremamente interessante por produzir olefinas, matérias-primas para as quais já existem aplicações tecnologicamente bem estabelecidas. Em ambos os casos o hidrogénio é removido por intermédio da hidrogenação de <sup>t</sup>Bu-etileno a qual, sendo particularmente exotérmica, torna o processo global termodinamicamente favorável. Este tipo de reacções pode facilmente ser tornado catalítico sendo os precursores mais usados poli-hidretos como ReH<sub>7</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, IrH<sub>5</sub>(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, RuH<sub>4</sub>(PR<sub>3</sub>) ou WH<sub>6</sub>(triphos).<sup>9,17</sup> De acordo com a eq.(23), o catalisador de Wilkinson, RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, habitualmente usado para hidrogenar olefinas, é capaz de as desidrogenar desde que, por refluxo, o H<sub>2</sub> seja constantemente removido da reacção.

Estes factos ilustram o controle termodinâmico da activação C-H e a baixa energia de activação existente para a adição oxidativa da ligação C-H a um metal.

Todavia, os maiores sucessos de funcionalização de hidrocarbonetos provêm das reacções de ataque electrófilo catalisadas por M<sup>II</sup> (M = Pd, Pt). Em presença de CF<sub>3</sub>COOH, estes sais catalisam a formação de CF<sub>3</sub>COOR (R = CH<sub>3</sub>, adamantilo) a partir de CH<sub>4</sub> e adamantano, respectivamente. As primeiras aplicações catalíticas na cloração de arenos e alcanos foram reportadas por Garnett e Hodges e por Shilov nos anos 60 e obtidas nas reacções em que se adicionaram sais de Pt<sup>IV</sup> (ou outros oxidantes) para evitar a deposição de M<sup>0</sup> (M = Pd, Pt). No lado direito do esquema 10 representa-se o mecanismo deste tipo de funcionalização, tal como proposto por Labinger para sais de Pt. Após os passos iniciais de activação C-H que já discutimos acima, o alquilo-complexo pode ser oxidado, quer por sais de Pt<sup>II</sup> quer por sais de Pt<sup>IV</sup>, os quais possuem potenciais redox semelhantes. No complexo de Pt<sup>IV</sup> resultante, o grupo alquilo (arilo) está fortemente depreciado em electrões pelo que pode reagir com nucleófilos, mesmo fracos, como H<sub>2</sub>O ou Cl<sup>-</sup> dando origem a alcoóis ou cloroalcanos (cloroarenos), respectivamente. Alquilo-complexos deste tipo já foram isolados destas reacções. Uma das características mais interessantes deste método é o facto de se poderem funcionalizar ligações C-H primárias na presença de grupos hidroxilo sendo possível produzir 2-cloroetanol ou etilenoglicol a partir de etanol. Embora prometedores, todos estes resultados são ainda incipientes do ponto de vista de aplicações catalíticas pois o número de ciclos catalíticos obtidos é normalmente muito pequeno.



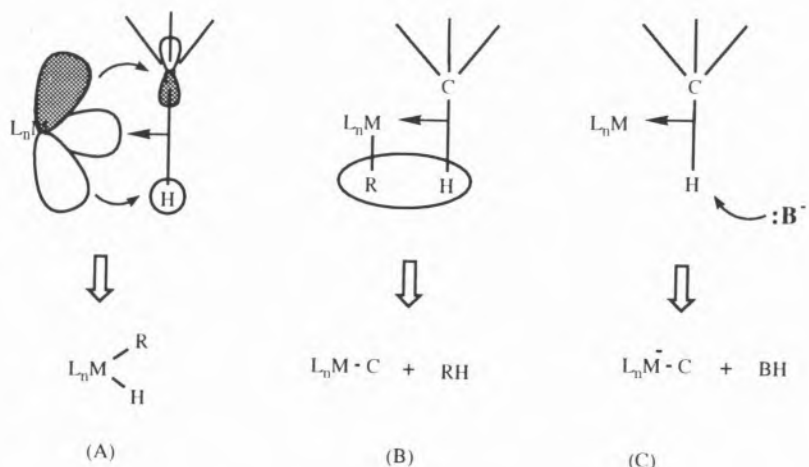
Todavia é de prever que, uma vez estabelecidas e compreendidas as bases mecanísticas em que assenta a química da activação C-H, o desenvolvimento de processos catalíticos e outras aplicações economicamente viáveis seja apenas uma questão de tempo. O desenvolvimento de catalisadores resistentes à degradação perante espécies capazes de activar ligações C-H parece ser o ponto mais importante e difícil de resolver.

**ACTIVAÇÃO C-H POR VIA ORGANOMETÁLICA: CONCLUSÕES E NOTAS FINAIS**

Sendo considerado um problema de difícil resolução, até ao início dos anos 80, a activação C-H por via organometálica revelou-se possível através de sucessivas aproximações teóricas e experimentais actualmente racionalizadas com base em argumentos de natureza teórica (orbitais moleculares) e termodinâmica (energias de ligação). As famílias de fragmentos Cp<sup>n</sup>ML (M = Rh, Ir) e Cp<sup>n</sup><sub>2</sub>MR (M = Y, Lu, Sc) produziram os primeiros exemplos *de bona fide* e mecanisticamente inequívocos, de adição oxidativa C-H reversível e de metátese da ligação σ, respectivamente. A activação electrofílica com sais de Pd<sup>II</sup> e Pt<sup>II</sup>, de descoberta anterior e pioneira na funcionalização de alcanos e arenos, foi posteriormente integrada no mesmo quadro mecanístico proporcionado pela descoberta dos complexos de H<sub>2</sub> e das ligações agósticas, tal como resumido no esquema 12.

No centro destes mecanismos não radicalares está a coordenação da ligação C-H ao metal formando um complexo σ cuja evolução é ditada pela natureza do fragmento L<sub>n</sub>M: adição oxidativa se ele dispuser de orbitais *d* de energia e simetria adequada (A); metátese da ligação σ para fragmentos *d<sup>0</sup>* ou *f*, com um bom grupo rejeitado (normalmente alcalino) (B); desprotonação, se o centro metálico for simultaneamente macio e electrofílico, como é reconhecidamente o caso dos complexos de Pd<sup>II</sup> e Pt<sup>II</sup> (C). É também claro que algumas das condições tidas como necessárias para facilitar a cisão C-H são naturalmente verificadas nos sistemas activos descritos. Em particular, refere-se o seu pequeno impedimento estereoquímico e a elevada energia das suas ligações M-C e M-H.

Os exemplos citados neste artigo não são os únicos capazes de fazer activação C-H, e muito menos permuta H/D,



Esquema 12

mas são os mais relevantes e bem estudados do ponto de vista mecanístico permitindo portanto um retrato mais nítido do estado actual do problema. De facto, dentro das limitações termodinâmicas do mecanismo (A), vários fragmentos de carácter “pseudo carbénico”, i.e., isolobais com Cp<sup>n</sup>IrL (mesmo tipo de orbitais fronteira), são activos.<sup>1</sup> Muitos outros serão certamente desenvolvidos. Por outro lado, mecanismos electrofílicos do tipo (C) são utilizados por diversos metalo-enzimas,<sup>1a</sup> sendo natural que a sua modelação inorgânica venha a produzir resultados interessantes tal como tem acontecido no caso da modelação do citocromo P-450. Do ponto de vista da funcionalização catalítica, o aspecto central é o desenvolvimento de complexos activos suficientemente resistentes à degradação química para possuírem actividade catalítica de longa duração.

\* IST e ITQB

**BIBLIOGRAFIA**

1.a) J. A. Davies, P. L. Watson, J. F. Liebman e A. Greenberg, “Selective Hydrocarbon Activation, Principles and Progress”, VCH Publishers, Weinheim, 1990. b) “Activation and Functionalization of Alkanes”, C. L. Hill, Ed., John Wiley & Sons, New York, 1989; c) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245-269; d) D. H. R. Barton, J. Boivin e P. Le Coupancec, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 1379-1381; e) C. A. Muedas, R. R. Ferguson, S. H. Brown e R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 2233-2242.  
 2.a) G. L. Kubas, *Acc. Chem. Res.*, **1988**, *21*, 120-128; P. G. Jessop e R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, *121*, 155-284.  
 3. J. A. M. Simões e J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629-688.

4. J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta*, **1985**, *100*, 41-48.  
 5. J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton and R. G. Finke, “Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry”, University Science Books, 1987, Mill Valley, California.  
 6.a) M. Brookhart e M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *250*, 395-408; b) R. M. Bullock, C. E. L. Headford, K. M. Hennessy, S. E. Kegley e J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 3897-3908.  
 7. W. E. Broderick, K. Kanamori, R. D. Willett e J. I. Legg, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 3875-3881.  
 8. A. D. Ryabov, *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 403-424.  
 9. M. L. Deem, *Coord. Chem. Rev.*, **1986**, *74*, 101-125.  
 10. M. B. Sponsler, B. H. Weiller, P. O. Stoutland e R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 6841-6843.  
 11. J. M. Buchanan, J. M. Stryker e R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 1537-1550.  
 12. R. A. Periana e R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 7332-7346.  
 13. S. T. Belt, L. Dong, S. B. Duckett, W. D. Jones, M. G. Partridge e R. N. Perutz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 266-269.  
 14. P. O. Stoutland e R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 5732-5744.  
 15. a) M. E. Thompson, S. M. Baxter, A. R. Bulls, B. J. Burger, M. C. Nolan, B. D. Santarsiero, W. P. Schaefer e J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 203; H. Rabaã, J. Y. Saillard e R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 4327-4333.  
 16. J. A. Labinger, A. M. Herring, D. K. Lyon, G. A. Luinstra, J. E. Bercaw, I. T. Horváth e K. Eller, *Organometallics*, **1993**, *12*, 895-905.  
 17. T. Aoki e R. H. Crabtree, *Organometallics*, **1993**, *12*, 294-298.

# A Energia

JORGE VALADARES\*

**Este é o primeiro de dois artigos dedicados ao tema energia. Nele são passadas em revista as concepções alternativas que têm sido reveladas acerca desse tema, e é feito um percurso histórico que procura mostrar uma certa homogeneidade entre as dificuldades ocorridas na evolução do conhecimento dessa grandeza e as sentidas pelos alunos na sua aprendizagem.**

## 1. CONCEPÇÕES ALTERNATIVAS SOBRE A ENERGIA

Num questionário desenvolvido numa turma de 20 dos melhores alunos do 8º ano de escolaridade de uma escola de Lisboa, foi-lhes pedido que dissessem o que pensam sobre o que é a energia, e que usassem a palavra energia em frases que considerassem correctas. Eis algumas das respostas mais significativas:

• “Energia é uma força natural e é também um facto indispensável à vida.”  
“Os alimentos são energia.” [João Ricardo]

• “Energia é uma força, um poder, que permite aos seres terem movimento e vida e pode ser transmitida.”  
“Algumas reacções físicas e químicas só são possíveis devido à energia.” [David José]

• “Energia é uma força natural pela qual todos os seres vivos conseguem sobreviver.” [Filipe Miguel]

• “Energia é uma força que existe em todos os corpos do universo, que os transforma, que os cria, que os mata. É de origem desconhecida.” [Pedro Manuel]

• “A energia é uma força que serve para accionar diversos mecanismos.”  
“A electricidade gera energia e a energia gera movimento.” [João Filipe]

• “Energia é uma espécie de força da qual depende todo o universo.”  
“Os combustíveis são uma forma de energia.” [João Nuno]

• “Sem energia não havia movimento.”

“Energia pode ser um combustível.” [Bruno Henrique]

• “A energia é o resultado de reacções químicas naturais ou provocadas artificialmente.”

“O Sol fornece energia térmica e energia luminosa.”

“Pode-se e deve-se poupar energia.” [Vitor Manuel]

• “A energia é uma fonte química que sem ela nada podia acontecer.”

“A energia come-se!” [Luis António]

• “Os alimentos são energia.” [João Ricardo]

• “Os alimentos que comemos são feitos de energia. Senão não crescíamos e não nos reproduzíamos.” [Mário José]

• “A energia é expressamente necessária para o nosso dia a dia.” [Paulo Jorge]

• “Energia é um conjunto de átomos que actuam no globo terrestre.” [Nino João]

• “Energia é um «membro» constituinte do universo que é produzido por choques de átomos.” [Pedro Miguel]

As ideias sobre a energia contidas nesta série de depoimentos não são inéditas. Elas são partilhadas por muitos alunos da mesma idade nas outras escolas do mundo. Já há cerca de 10 anos que tais concepções têm vindo a ser detectadas em vários países, e os problemas que levantam aos professores de ciências físicas têm vindo a ser debatidos desde que a prestigiada revista *European Journal of Science Education* (actual *International Journal of Science Education*) publicou uma série de artigos famosos sobre esse tema (Sexl 1981, Duit 1981, Warren 1982, Solomon 1983). Em 1983, Watts fez um apanhado das principais concepções dos estudantes sobre a energia, tendo-as repartido por 7 referencias alternativas e,

de então para cá, muitas investigações têm sido levadas a cabo, nos outros países (Duit, 1984, Bliss e Ogborn, 1985, Gilbert and Pope, 1986, Trumper, 1990, Favieres et al., 1991, etc) e no nosso (Cachapuz e Martins, 1987, Valente e Pereira, 1990, etc).

Uma das concepções mais vulgares e persistentes é a *ideia de energia como uma força*. Ela foi detectada a partir dos trabalhos pioneiros de Duit na Alemanha (1981), Watts e Gilbert na Inglaterra (1983) e Brook e Driver novamente neste mesmo país (1984). Esta ideia está bem patente nas afirmações dos primeiros 6 alunos, atrás transcritas. Importa, porém, notar que a palavra força não tem o mesmo significado para todos esses alunos. O João Filipe aplica a palavra força com um significado muito mais físico do que os outros. Estes aplicam a palavra força num sentido mais metafísico, mesmo místico. Este sentido metafísico, que como veremos encontra o seu paralelismo na história da ciência, não tem sido destacado, tanto quanto sabemos, na literatura científica da especialidade, mas cremos que ele poderá constituir um visão comum em alguns países.

Observemos que a energia é, por vários alunos, associada aos objectos animados, particularmente ao homem. Esta *associação energia-objectos animados*, bem como a *visão antropomórfica da energia*, foram detectadas em vários países, começando por Stead (1980) na Nova Zelândia e Black e Solomon (1983) em Inglaterra.

A ideia de *energia como causa do movimento*, que está patente nas afirmações do João Filipe e do Bruno Henrique, também já foi identificada em diversos países a partir do trabalho de Stead (1980) com crianças neo-zelandesas. Os alunos não têm a ideia física de que um corpo se poderia mover sem necessidade de receber energia, caso não actuassem forças dissipativas, pois estas actuem sempre em todos os fenómenos que os alunos observam diariamente. Essa ideia física é já muito elaborada, e exige tempo e boas situações de aprendizagem para ser convenientemente assimilada.

A ideia de *energia como combustí-*



vel, que transparece nas afirmações do João Nuno e Bruno Henrique, também já foi detectada em vários países: Stead (1980) na Nova-Zelândia, Duit (1981) na Alemanha, Watts (1983) em Inglaterra, etc. Stead chamou logo a atenção para o efeito indutor de expressões como *crise de energia* ou *poupança de energia* pois, na realidade, levam os alunos a pensar em energia como combustível, já que a crise é, de facto, de combustíveis, e o que se deve tentar poupar são os combustíveis tradicionais não renováveis a curto e a médio prazo. A energia conserva-se, mantém-se quantitativamente invariável no universo, e, portanto, não faz sentido poupar uma «coisa» que não varia.

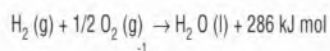
Uma outra concepção alternativa dos alunos, que começou a ser identificada com os trabalhos de Duit (1981) e Watts (1983), é a de que *a energia é um fluido*. O facto de os alunos verem explorar a energia do vento, dos caudais de água, da corrente eléctrica que eles «vêem» como um fluido, levam-nos à «substantificação» da energia, confundindo a energia com a própria água, com o ar ou com a corrente eléctrica.

Esta «substantificação» está patente em associações do tipo *energia-alimento ou componente do alimento* (expressas pelo Luis António, João Ricardo e Mário José), *energia-combustível e energia-mecanismo*.

A concepção de *energia como um reagente ou produto de uma reacção* está evidente em algumas das afirmações dos alunos, sendo uma das concepções alternativas detectadas em diversos países (Martins, 1991). O facto de muitas reacções, para se desencadearem, exigirem um pequeno fornecimento de energia (energia de activação) para levar os reagentes à forma de complexo activado, leva os alunos a pensar que a energia é uma espécie de reagente. Para muitos deles, a chama que desencadeia a combustão do gás butano é um reagente em pé de igualdade com o butano e o oxigénio. Nas reacções exoenergéticas, a energia libertada afigura-se aos alunos como um produto que resultou da reacção por qualquer mecanismo idêntico ao que originou os restantes produtos (veja-se a afirmação do Pedro Miguel). Não é, porém, muito vulgar, a ideia de energia constituída por átomos (tal como afirma o Nino João). E muito menos é uma ideia intuitiva, pelo que deve resultar de uma elaboração baseada numa extrapolação do modelo atómico

que estes alunos já utilizaram na escola. É um dos riscos do uso de modelos, do estudo da «ciência do invisível», em fase prematura.

A concepção de energia como reagente ou produto sai reforçada quando os professores adoptam uma maneira incorrecta de exprimir equações termoquímicas, por ex.:



As afirmações em que *a energia surge como uma causa das «coisas» sucederem*, «the go of things» (Ogborn, 1986, p.30), e/ou *como uma causa das mudanças que ocorrem* (Ogborn, 1990, p.81) têm raízes profundas na história da ciência e no pensamento popular. Essa ideia causal, tão vulgar, é transmitida à escola, e nesta reforçada através do desenvolvimento cognitivo que se vai processando. Ela transparece em frases do tipo «isto sucede assim porque isto ou aquilo tem energia», por ex., «o Sol ilumina-nos porque tem energia». A ideia de que *a energia é necessária para as coisas acontecerem* está patente na afirmação do Paulo Jorge, atrás transcrita. Estas ideias constituem um claro desrespeito pela lei termodinâmica do crescimento da entropia, que o mesmo é dizer, pela lei que determina como evoluem espontaneamente os sistemas. Além disso, deturpam claramente o âmbito da física, ciência do «como» e não dos «porquês», cujas leis «não determinam o comportamento dos corpos mas, apenas, identificam os limites desse comportamento» (Gailiunas, 1988, p.588).

A concepção de que *os fenómenos ocorrem espontaneamente num sistema no sentido em que a respectiva energia diminui* é um erro histórico que só a ciência termodinâmica ajudou a resolver. A grande maioria dos alunos e muitos professores acreditam que, por exemplo, um regato desce a montanha porque, desse modo, a energia diminui. Associam incorrectamente estes fenómenos a outros, do domínio estrito da mecânica, em que a estabilidade de um sistema aumenta com a diminuição da energia potencial (o caso de um pêndulo, por exemplo).

As concepções alternativas que se têm detectado sobre os mais variados temas de Física têm-se revelado muito resistentes à mudança. As que atrás referimos acerca da energia não fogem à

regra. Tivemos oportunidade de registar muitas dessas concepções em alunos da melhor turma do 11<sup>a</sup> ano de escolaridade da escola a que atrás nos referimos, através das respostas ao mesmo questionário que foi aplicado aos seus colegas mais novos do 8<sup>o</sup> ano, conforme se pode ver através da pequena amostra que se segue:

- «A energia pode ser considerada um fluido invisível que permanece constante há milhões de anos e do qual todos nós dependemos.» [Guilherme Nuno]

- «A energia é algo que faz as máquinas e seres funcionarem.» [Sérgio Neves]

- «A energia é uma força que faz mover o mundo e pela qual o mundo se desenvolve...» [Rui Miguel]

As afirmações acerca da entidade energia, e particularmente sobre a entidade calor, revelam-se muitas vezes confusas ou mesmo inaceitáveis também a nível dos professores, sendo suficiente, para não nos alongarmos, referir determinadas ideias gerais incorrectas que servem como referenciais alternativos dentro dos quais as afirmações que vão aparecendo se enquadram. Essas ideias gerais são <sup>1</sup>:

- *a energia como causa dos acontecimentos e da mudança;*

- *a energia como um produto resultante de determinados processos;*

- *o calor como sinónimo de energia interna, como energia cinética das partículas de um corpo, ou, em geral, como uma quantidade contida num corpo;*

- *o calor como energia interna transferida;*

- *o calor como energia que aquece os corpos e, particularmente, como sinónimo de trabalho dissipado e de luz.*

As afirmações, por exemplo, de que «uma lâmpada ilumina porque tem energia», ou de que «uma bola se move porque tem energia cinética» enquadram-se no primeiro dos referenciais anteriores. Tal como veremos na próxima secção, este tipo de afirmações tem profundas raízes históricas que se repercutiram na linguagem escolar. Afirmações como essas acabam por não ter em conta a segunda lei da Termo-dinâmica e o papel da entropia na determinação do

sentido em que evoluem os fenómenos. Além disso, e como já dissemos, assentam num pressuposto epistemologicamente incorrecto no que respeita às ciências da natureza. As leis físicas e, em particular, as leis relacionadas com a energia, não determinam o comportamento dos materiais mas apenas os limites desse comportamento. Acreditamos hoje que um acontecimento não poderá desenrolar-se quando dele resultar alteração da energia total ou diminuição da entropia geral do universo, mas não sabemos porque ocorre esse acontecimento e não outros cientificamente possíveis e igualmente prováveis. A Física e a Química, bem como as demais ciências da natureza, são, ao fim e ao cabo, «ciências do *como* e do *quê* e não do *porquê* e do *para quê*».<sup>2</sup> Estes integram-se no reino da Filosofia.

As afirmações, por exemplo, de que “a energia do ser humano resulta do metabolismo” ou de que “a energia no fogão é um produto da combustão do gás” enquadram-se no segundo dos referenciais anteriores. Em qualquer processo físico ou químico que, como sabemos, ocorre com materiais, só podem resultar como produtos outros materiais. A energia não é, ao contrário do que historicamente se pensou, um material. A energia pode, no final de um processo, vir a manifestar-se de um modo diferente, mas isso não significa que ela tenha sido o fruto ou produto do processo. Ela acompanhou o processo, esteve sempre invariavelmente presente.

Os produtos duma transformação química ou de uma série qualquer de transformações, por mais complexa que seja, serão sempre e nada mais, produtos químicos.

Todas as afirmações em que se associa calor ao conteúdo energético de uma substância, tais como “calor é a energia total das partículas de um corpo”, “a energia provém do calor da chama”, e tantas outras usadas em várias áreas como a bioquímica, enquadram-se no terceiro referencial. A este respeito limitamo-nos a lembrar que o calor (tal como o trabalho) não é uma variável de estado e, em sintonia, a citar a seguinte afirmação de Zemansky num trabalho extremamente claro acerca do calor e que recomendamos a quem o não conhece (1970, p. 297): “calor e trabalho são métodos de transferir energia e, quando todo o fluxo de energia cessa, as palavras calor e trabalho não mais

têm qualquer utilidade ou significado”.

Pela mesma razão, afirmações vulgares tais como “calor é uma medida da energia térmica de um corpo”, “calor é a energia cinética das partículas materiais”, etc, são afirmações inaceitáveis, ainda que muitos dos grandes cientistas do século passado, e mesmo do nosso século, as pudessem subscrever.

Uma definição de calor que aparece muitas vezes é a seguinte: “calor é a energia interna que se transfere de um corpo para outro em resultado da existência de uma diferença de temperatura entre eles.” Independentemente do facto de não estar salvaguardada nesta definição a possibilidade de haver também realização de trabalho nas transferências de energia entre corpos a temperaturas diferentes, é (quanto a nós) pouco correcto falar-se em transferência de energia interna de um corpo para outro. A energia interna é uma propriedade de um sistema que varia quando ele troca energia com o exterior. Se, por exemplo, o sistema cede calor, perde energia e, como tal, a sua energia interna diminui. Podemos dizer que ocorreu transferência de energia através da fronteira, será porventura correcto classificá-la de um ponto de vista microscópico como energia cinética, mas não como energia interna, uma função de estado que, tal como a temperatura, só se define para cada sistema em cada estado. Só por abuso de linguagem se poderá falar, por exemplo, em transferência de entropia, assim como também não devemos dizer que se transferiu energia potencial quando, por exemplo, um corpo cai para a Terra, mas tão só, que ela diminuiu.

Alguns destes problemas de linguagem poderão parecer bizantinos para o cientista que tem outro tipo de preocupações. Porém, no ensino, a linguagem deverá ser muito cuidada pois a origem de muitas ideias confusas dos alunos está, muitas vezes, na linguagem menos correcta que é usada. A este respeito gostamos de citar a seguinte afirmação de Russel e Munley (1989, p. 112), a qual merecia, só por si, uma profunda reflexão didáctica: “a linguagem não só descreve o nosso mundo como substancialmente o cria”.

Na linguagem vulgar está muito enraizada a associação entre as palavras *aquecimento* e *calor*<sup>3</sup>. Os alunos têm, pois, tendência a conotar mentalmente os conceitos de calor e energia que aquece os corpos. As estratégias de

ensino, bem como a linguagem dos livros, muitas vezes não vincam de modo claro o facto de um corpo ser aquecido por qualquer processo que aumente a sua energia interna, seja ele calor, trabalho ou radiação luminosa. Reforçam mesmo concepções incorrectas como a de que a luz (principalmente a radiação solar) é calor, ou a de que o trabalho dissipado (por exemplo por efeito Joule) é calor. É o caso da seguinte afirmação, transcrita de um livro de ciências da natureza: “todo o calor que aquece a Terra provém praticamente do Sol”<sup>4</sup>. Estas confusões também têm, como veremos, raízes históricas.

## 2. EVOLUÇÃO HISTÓRICA DAS CONCEPÇÕES RELACIONADAS COM A ENERGIA

Vários investigadores em ciências da educação têm perfilhado a tese piagetiana de que existe algum isomorfismo entre o modo como os estudantes vão construindo as suas concepções acerca do mundo e o modo como essas concepções evoluíram ao longo dos tempos. Quer no percurso conceptual por que um aluno vai passando, quer na sequência histórica das ideias, as concepções reinantes são fundamentais na construção das suas «herdeiras». Assim, de acordo com as estratégias construtivistas, temos de partir das concepções que os alunos possuem acerca de um conceito, muitas vezes distantes das ideias cientificamente aceites acerca do mesmo, para que eles possam vir a atingir estas concepções cientificamente aceites.

O conhecimento do modo como os conceitos evoluíram é importante para nos *ajudar a ajudar* os alunos na tarefa de construção das concepções correctas, e para que haja maior tolerância e uma atitude mais construtiva em relação às ideias incorrectas que se vão manifestando. Trata-se, no fundo, de uma nova posição face ao erro, que está de acordo com a moderna epistemologia. Vamos, pois, debruçar-nos um pouco sobre a evolução das ideias relacionadas com a energia.

A palavra *energia* tem uma etimologia grega: *en* (em, dentro) + *ergon* (acção, actividade). Para Aristóteles, este termo estava associada ao «acto», no sentido de um princípio subjacente à existência dos seres e à sua evolução. Ora, na sua *Metafísica*, vol IX, Aristóteles contrapõe a palavra «acto» à palavra

«potência», traduzindo um princípio segundo o qual um ente poderá vir a existir, um determinado fenómeno poderá vir a desencadear-se (Cresson, 1988, p.59, Locqueneux, 1989, p. 21). Julgamos, portanto, poder afirmar que a palavra energia tinha, naquele tempo, uma clara e exclusiva conotação cinética, que aliás transparece do próprio significado etimológico, e estava longe da cogitação dos gregos a possibilidade (hoje aceite) de algo possuir energia, mesmo sem estar envolvido em qualquer actividade.

Ao percorrermos a história da evolução das ideias científicas podemos vislumbrar algumas linhas que conduziram à compreensão actual do conceito de energia. Uma dessas linhas é a que, iniciando-se com uma *confusão sistemática entre os conceitos actuais de força e energia* no tempo da escolástica, passa pelo importante conceito de força viva (*vis viva*) e pelo comportamento desta nas colisões.

#### ***O ímpeto, a força viva e as raízes de algumas das concepções incorrectas acerca da energia***

Nos séculos XIII e XIV, alguns filósofos (João Filipónio, Guilherme de Ockham, João Buridan, etc) opuseram-se à explicação aristotélica do movimento de um projectil com base numa causa exterior. Segundo eles, quando um corpo é posto em movimento, é-lhe comunicada “uma certa potência”, a que chamaram *ímpeto*, e que funciona como uma causa interior do movimento. Trata-se pois de uma grandeza inerente ao próprio corpo, que justifica o facto de ele se mover para além do acto que originou o seu movimento. Assim, segundo afirmava João Buridan, “a causa motriz (a mão) imprime ao móvel um impulso ou ímpeto que, por sua vez, actua como causa, mantendo o projectil em movimento” (Cordon e Martinez, 1985, vol 1, p. 143). Uma bala, por exemplo, ao ser disparada por um

canhão, transporta consigo o ímpeto comunicado pelo canhão. Esse ímpeto vai diminuindo e, quando se esgota, a bala cai verticalmente segundo o movimento natural aristotélico.

Esta ideia de uma *causa interior*, uma “força movente” capaz de explicar o movimento dos corpos manteve-se até aos nossos dias. Podemos, pois, afirmar que os adeptos do ímpeto, “confundindo de certa maneira a energia comunicada à pedra com o ímpeto” (Enciclopédia Verbo, 7<sup>o</sup> vol., p.533), e considerando este como uma causa do movimento, acabaram por estar na base da ideia incorrecta de que a energia de um corpo (mais ou menos confundida com força) é a causa do movimento. Ao longo da evolução histórica, essa concepção manteve-se e influenciou a linguagem do dia a dia (ainda hoje são vulgares frases do tipo *o berlinde não traz força suficiente para chegar aqui*). Ora todos sabemos como essa linguagem comum, com toda a sua inércia, acaba por influenciar as ideias que os alunos trazem para a escola.

Desde o século XVI que a palavra *energia* era também usada em ciência para traduzir força muscular, vigor, capacidade de agir, e esse *significado antropocêntrico* também se manteve até aos nossos dias na linguagem vulgar, estando na base de muitas afirmações incorrectas produzidas pelos alunos na escola acerca da energia, algumas das quais vimos na secção anterior.

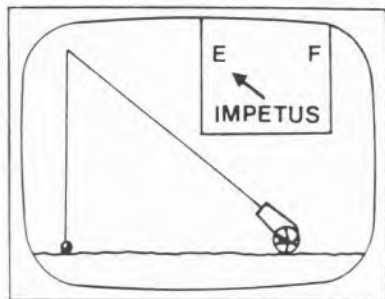
Se a manutenção do movimento por um corpo sempre preocupou muitos pensadores ao longo da história e está na base por exemplo da referida teoria do ímpeto, a transmissão do movimento de um corpo a outro também preocupou os cientistas, principalmente a partir do século XVII. É então que surge o falso problema de medir o efeito de uns corpos sobre os outros com que interactuam, e tentar quantificar o movimento de um corpo através de uma grandeza unívoca. A experiência mostrava que essa grandeza deveria ser dependente da massa e da velocidade, mas a forma dessa dependência dividiu a comunidade dos cientistas em duas correntes: os que defendiam o ponto de vista de Descartes, e os seguidores da ideia de Leibniz (Locqueneux, 1989, p. 64).

*Descartes*, ao estudar indistintamente os choques elásticos e os inelásticos,

concluiu que a grandeza que desempenha um papel fundamental nos mesmos é o produto da massa pela velocidade, grandeza que actualmente designamos por *quantidade de movimento ou momento linear*,  $mv$ . Foi Descartes quem apresentou, em 1644, o primeiro enunciado do *princípio de conservação da quantidade de movimento*, ainda que precedido de erros no modo de analisar determinados tipos de choques, e com uma noção incorrecta de massa, que confundia com o peso (note-se que esta confusão, apesar dos esforços notáveis de Euler, Lagrange e Gauss nos séculos XVIII e XIX, persistiu na linguagem científica<sup>5</sup>, e ainda persiste na linguagem vulgar dos nossos dias, estando patente em muitos dos nossos alunos, mesmo após alguns anos de estudo).

Pelo contrário, *Leibniz* considerava que a mais importante «medida do movimento» é o produto da massa pelo quadrado da velocidade, a que chamava *força viva (vis viva)*,  $mv^2$ , designação que opunha à de *força morta*. Tratava-se de uma espécie de “força movente” dos corpos (na linha do ímpeto). Referindo-se a ela e aos cartesianos, Leibniz escreve em 1683, no seu *Discurso da Metafísica*, o seguinte: “É que o senhor Descartes e muitos hábeis matemáticos acreditaram que a quantidade de movimento, isto é, o produto da velocidade pela massa do móvel, é exactamente a força movente.....”. E um pouco mais à frente: “Pois bem, é muito razoável que a mesma força se conserve sempre no universo... Eles acreditaram que o que se pode dizer da força também se podia dizer da quantidade de movimento. Mas, para mostrar a diferença, vou supor que um corpo que cai de uma certa altura adquire a força suficiente para voltar ao ponto de partida...” (Schurmann, vol. 1, p. 258). E, de facto, Leibniz compara os movimentos de queda de alturas diferentes de dois corpos de pesos (massas) diferentes, as colisões elásticas cá em baixo e os consequentes movimentos ascensionais, e, tirando partido da relação galileiana das velocidades dos corpos, tenta mostrar que a referida “força movente” se ajusta à força viva e não à quantidade de movimento.

Foi com base nos trabalhos de Galileu, Descartes e Huyghens que *Leibniz* introduziu o conceito de *força viva* e concebeu as suas ideias acerca das colisões. Estas ideias, por sua vez, viriam a inspirar as investigações de J. Bernoulli, D.



Bernoulli, Euler e Lagrange conducentes à consolidação do *princípio de conservação da força viva*. Este, no século passado, redundaria no *princípio da conservação da energia cinética*, quando Kelvin introduziu a designação energia cinética para substituir a de força viva. Leibniz considerava importante o facto de a força viva se conservar em determinados choques (os elásticos) e não se conservar noutros (os inelásticos).

Ora, de facto, esta diferença veio a revelar-se decisiva para o estabelecimento da lei da conservação da energia, base da compreensão do conceito de energia. Se, nas colisões inelásticas, a «contabilidade» da força viva apresentava um «défice», era natural que os pensadores se interrogassem sobre o destino da força viva desaparecida. O próprio Leibniz, pelo menos na sua fase mecanicista (posteriormente abandonada), acreditava que essa força viva desaparecida era transformada em movimentos dos constituintes materiais. Aqui surge uma fonte que, se tivesse sido bem explorada, poderia ter conduzido mais rapidamente ao triunfo da ideia de calor-movimento sobre a sua rival, a ideia de calor substância.

Se, por um lado, Leibniz pode ser considerado um precursor da lei da conservação da energia, por outro lado as suas ideias metafísicas acerca da constituição dos corpos (a *monadologia*), e a sua ideia de um «ímpeto» (*conatus*) interno como causa do movimento, em nada contribuíram para a clarificação das concepções acerca dos conceitos físicos fundamentais, como são os de força e energia. As *mónadas* de Leibniz eram pontos físicos, sem extensão, que esse filósofo acreditava constituírem a matéria, mas eram simultaneamente *centros de energia ou de acção*, o que lhes conferia um significado anímico e causal. Com Leibniz, os conceitos de força e de energia não só se mantiveram confusamente misturados entre si, como apareciam conotados com o conceito metafísico de alma. Conforme Leibniz afirmou, ao referir-se às *mónadas*, na obra *Système nouveau de la nature et de la communications des substances*, publicada em 1695, “a sua natureza consiste na força, devendo conceber-se à imitação da noção que temos das almas”. (Schurmann, tomo 1, p. 260). A *acção*, a energia, tal como a alma, revelava-se a causa originária dos mais variados efeitos.

É sabido que Newton, o grande

arquitecto da mecânica clássica, optou pela «solução» cartesiana para a tradução da “força movente” dos corpos, assentando toda a sua mecânica na quantidade de movimento (Newton chamava-lhe apenas movimento). Cremos que este facto também contribuiu para que o conceito de energia só tardiamente se tenha consolidado.

Ao contrário do que se poderá pensar, mesmo com esse prodigioso produto da mente humana que são os *Princípios* de Newton, os conceitos de força e de energia não se despiram da sua conotação causal, mais ou menos metafísica, e continuaram a ser muitas vezes confundidos. A força a distância de Newton foi objecto de muita especulação metafísica. Aliás, podemos dizer que a própria atitude de Mach e de Hertz, ao pretenderem erradicar o conceito de força, se deve ao facto de este conceito se ter mantido sempre bastante confuso mesmo na linguagem científica.

A conotação causal inerente à força viva foi transportada para a energia, quando, no século passado, se deu a substituição da designação *força viva* pela de *energia cinética* (designação de Kelvin) ou *energia actual* (designação de Rankine). Para ilustrarmos este facto, transcrevemos a primeira frase acerca da força viva que a 51ª edição de um livro francês de Física dos finais do século passado possui: “Todo o corpo em movimento é capaz de produzir num dado momento efeitos mecânicos, cuja grandeza depende ao mesmo tempo da sua massa e da sua velocidade. Tal é o caso, por exemplo de um martelo a embater num obstáculo, de um projectil lançado por uma arma de fogo, etc. Esta potência dinâmica que possuem todos os corpos em movimento é designada sob o nome de força viva ou energia actual.” (Langlebert, 1896, p. 19).

Segundo o relato histórico de Rankine, o termo energia foi introduzido na Física por Thomas Young, ao propor, em 1803, que o termo «força viva» (com todas as suas conotações) fosse substituído pela palavra energia (Locqueneux, 1989, p.65). Mais tarde, a força viva veio a originar a energia cinética e a força morta redundou na energia potencial. E a *confusão entre energia e força também se estendeu à energia potencial*. Veja-se, por exemplo, a seguinte afirmação transcrita da 51ª edição do livro francês atrás referido: “este modo de energia recebeu o nome de energia potencial ou força de

tensão, para a distinguir da energia actual ou força viva dos corpos em movimento.” (Langlebert, 1896, p. 20).

Apesar dos progressos ocorridos na primeira metade do século XIX, a que posteriormente nos referiremos, que conduziram ao nascimento dessa nova área científica que é a Termodinâmica, a palavra força continuava a ser utilizada para traduzir o conceito actual de energia (Mason, 1962, p.400). A este respeito, é sugestiva a seguinte frase de Sadi Carnot, e que consta da sua famosa obra *Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*, publicada em 1824: “Podemos comparar, com bastante exactidão, a potência motriz do calor à de uma queda de água. A potência motriz da queda de água depende da altura de queda e da quantidade de água; a potência motriz do calor depende da quantidade de calórico empregado e do que denominamos altura de queda, isto é, a diferença de temperatura dos corpos entre os quais o calórico é transferido.” (Carnot, 1987, p. 49).

Esta célebre frase de Carnot, um dos pioneiros da Termodinâmica (Rosmorduc, 1983 e Science & Vie, 1989), mostra como era ainda obscuro o conceito de energia. O calor era encarado como um fluido imponderável, o calórico. E mesmo que quiséssemos admiti-lo como uma forma de energia, então esta resultaria numa grandeza não conservativa, já que produzia trabalho sem se consumir (tal como a água da queda, no raciocínio de Carnot).

Numa memória desse cientista, que em 1878, 46 anos após a sua morte, foi entregue por seu irmão Hipólito Carnot à Academia de Ciências de Paris, pode ler-se: “O calor não é outra coisa a não ser a potência motriz (leia-se energia), ou melhor, o movimento que mudou de forma. É um movimento das partículas do corpo. Sempre que haja destruição de potência motriz, há ao mesmo tempo produção de calor, numa quantidade exactamente proporcional à quantidade de potência motriz destruída. Reciprocamente, sempre que haja destruição de calor, há produção de potência motriz.... Pode-se, pois, considerar como tese geral, que a potência motriz se conserva em quantidade invariável na natureza, que não pode ser nunca verdadeiramente produzida nem destruída. Na verdade muda de forma... mas não é jamais aniquilada”.

Transparece claramente da leitura

desta memória que Carnot, esse notável criador do segundo princípio da Termodinâmica, tinha a consciência de que o calor não é um fluido, mas sim movimento das partículas dos corpos. E mais: que dominava todo o quadro conceptual em que assentou o estabelecimento da lei da conservação da energia, incluindo a equivalência entre o calor e o trabalho e um valor para o factor de equivalência. Porque não publicou ele este trabalho mais cedo, o que o tornaria no legítimo criador também do primeiro princípio da Termodinâmica? Porque utilizou ele a teoria do calórico e a analogia substancial com a água, criando uma incompatibilidade lógica entre os dois princípios da Termodinâmica? Não será este um dos muitos exemplos da influência conservadora a que os cientistas estão sujeitos pelos paradigmas dominantes?!

É também significativo o facto de alguns dos principais trabalhos pioneiros da Termodinâmica, publicados nos meados do século passado, usarem sistematicamente a palavra força como sinónimo de energia, como aliás transparece dos respectivos títulos:

- *Observações acerca das forças da natureza inanimada*, publicado por J. Mayer em 1842;

- *Sobre a conservação da força*, da autoria de Helmholtz e escrito em 1847;

- *Sobre a força motriz do calor e as leis que podem deduzir-se do estudo desta questão, aproveitáveis para a teoria do calor*, cujo autor foi Clausius em 1850.

### **A evolução do conceito de calor e a origem de algumas concepções erradas acerca dele**

Uma outra linha histórica decisiva para a compreensão do conceito de energia é a que tem que ver com a evolução das ideias sobre o calor.

Há vestígios do uso técnico ou doméstico do calor que remontam a uns 6000 anos antes da nossa era. Mas na antiguidade confundia-se sistematicamente o calor com os seus efeitos térmicos ou luminosos. Platão considerava o calor como o movimento das partículas da matéria provocado pela penetração desta pelo fogo. Aristóteles via no calor um elemento oculto formado por partes em movimento perpétuo. Esta ideia antiga do *calor-movimento* foi pela primeira vez defendida por Francis Bacon no

Novum Organum, publicado em 1620 (Selleri, s/d, p.51). A ele se seguiram, entre outros, Roger Bacon, Boyle e Descartes. Mas, a esta ideia de que *o calor é movimento*, viria a opor-se a ideia de que *o calor é um fluido*. Esta concepção do *calor-substância*, foi perflhada por muitos cientistas, entre os quais podemos citar Galileu, Gravesande, Musschenbroek, Crawford, Black, Lavoisier, Laplace e Carnot. Alguns deles defenderam essa ideia com grande convicção e chegaram a considerar o calor uma matéria ponderável, outros houve que hesitaram entre as duas teorias. Este modelo do calor-substância teve o seu zénite no século XVIII, quando o paradigma mecanicista estava no seu auge, e as explicações científicas se baseavam em 6 fluidos imponderáveis. Em 1906, ainda Chwolson escrevia o seguinte: "Outrora, admitia-se a existência de 6 agentes diferentes, dois agentes eléctricos, dois agentes magnéticos, o calórico, e o agente produtor dos fenómenos luminosos.... O número destas substâncias hipotéticas diminuiu com o desenvolvimento da ciência e actualmente não temos mais do que uma. A probabilidade da hipótese da existência deste agente único é extremamente vizinha da certeza. Chamamos a este agente éter". (Tomo 1, 1º Fasc, p. 7).

O *calórico*, um conceito criado por Black, era um *fluido indestrutível, imponderável, altamente elástico, auto-repulsivo, que penetrava os corpos frios quando situados nas proximidades dos corpos quentes*. O mesmo Black acreditava, por exemplo, que quando uma substância muda do estado sólido para o líquido, ou do líquido para o gasoso, havia uma verdadeira combinação entre o fluido calórico e essa substância, a qual tinha como consequência o calor ficar armazenado e escondido na substância, num estado latente, capaz de ser devolvido na mudança de estado inversa: daí derivou a designação *calor latente* atribuída ao calor absorvido ou libertado nas mudanças de estado físico. A capacidade calorífica (actual capacidade térmica) era a capacidade para absorver o calórico. O princípio fundamental da calorimetria traduzia a conservação do calórico.

Em 1789, *Lavoisier*, o pai da Química moderna, considerava o *calórico* como o *dissolvente da matéria*, quando esta fundia ao ser aquecida, e acabou por considerar esse fluido como *um dos elementos fundamentais constitutivos da*

*matéria*, conjuntamente com o oxigénio, o azoto, o hidrogénio e a luz.

Vemos, assim, que a substantificação do calor teve a sua história, que envolveu prestigiados cientistas.

Mais tarde, Benjamim Thompson, Conde de Rumford, quando dirigia a perfuração de canhões num arsenal de Munique, procedeu a uma investigação em que concluiu que o modelo do calórico não explicava os resultados das experiências por ele efectuadas. Einstein e Infeld, na sua conhecida obra *A evolução da Física*, apresentam um extracto de uma memória que Rumford publicou em 1798 (*An inquiry concerning the weight of heat*) acerca do modo como ele procedeu à investigação, e como chegou a essa conclusão (Einstein e Infeld, 1966, p. 44). Rumford convenceu-se de que o calor era, seguramente, uma grandeza que resultava do movimento e da fricção dos corpos (Ronan, 1987, p.45) e, na sua obra *Philosophical Transactions*, publicada em 1798, declarou o seguinte: "Não consigo obter qualquer representação do calor se não o considerar como movimento." (Abelés et al, 1966, p.114).

Por sua vez, Davy realizou, em 1799, uma experiência que consistiu em friccionar dois cubos de gelo, inicialmente a -2 °C, fundindo-os e obtendo água líquida a +2 °C. Como a capacidade térmica mássica da água é maior do que a do gelo, não é possível atribuir a produção de calor à diferença de capacidades térmicas do gelo e da água, pelo que esta experiência se revelou extraordinariamente convincente.

Era o triunfo, na história da ciência, do modelo do *calor-movimento* sobre o modelo do *calor-substância*. Podemos afirmar que, com Benjamim Thompson, se iniciou um longo percurso conducente à ideia de que *o calor é uma forma de energia que tem que ver com o movimento das partículas dos corpos*, percurso esse que passou pelo trabalho de cientistas como Sadi Carnot, Julius R. von Mayer, James Prescott Joule, Rudolf Clausius e William Thomson, o célebre Lord Kelvin. Mas, ao longo desse percurso, as ideias acerca do calor iam-se desenvolvendo com hesitações, imprecisões e contradições, algumas das quais prevaleceram até hoje. Vejamos algumas:

- O próprio B. Thompson, ao mostrar que o calor resulta do movimento das partículas, também mostrou que o chamado calor radiante também se pro-

paga no vazio. Então se o calor consiste no movimento de partículas, e se no vazio não há partículas, como pode o calor propagar-se no vazio?

• A confusão entre luz e calor, que é uma das concepções alternativas hoje detectadas (ver secção anterior), é um resquício histórico. Trabalhos como os de Lambert, em 1777, que estende ao calor as leis de propagação da luz, os de Rochon, em 1783, e os de Seebeck sobre a difracção do calor, que falavam em raios caloríficos, quando as experiências que efectuavam diziam respeito a raios luminosos, conduziram a essa confusão. Mesmo depois dos trabalhos de Maxwell e Hertz, que “fizeram luz” acerca da natureza ondulatória electromagnética da luz, ainda persistiu a confusão entre luz e calor. Quem, por exemplo, analisa o capítulo XXIX da referência 51ª edição (Langlebert, 1896, p. 568-579) intitulado calor radiante, conclui que está a estudar óptica e não o calor. A determinada altura é o próprio frio que, á semelhança do calor, é tratado como luz. O italiano *Della Porta*, por exemplo, estabeleceu algumas leis acerca do comportamento do frio, entre elas esta: “É curioso observar que o frio se reflecte num espelho tal como o calor”.

A concepção confusa de que o calor é algo que está contido nos corpos ainda hoje persiste em muitas mentes, mesmo depois de terem estudado formalmente o tema energia. Esta concepção resulta, quanto a nós, de uma extrapolação do modelo *calor-movimento* associada ao paradigma do éter que se arrastou até, pelo menos, ao final da primeira década do nosso século<sup>6</sup>). Vejamos, por exemplo, algumas afirmações relacionadas com o calor retiradas de alguns livros dos finais do século passado e do nosso século:

“Admite-se hoje que o calor é o resultado de um movimento vibratório, muito rápido e muito pequeno, das moléculas da matéria ponderável, transmitida de um corpo a outro por intermédio de um fluido espalhado por todo o universo e que se chama éter” (Langlebert, 1896, p. 145).

“O calor é o resultado de um movimento vibratório particular das moléculas dos corpos quando apreciado directamente pelos órgãos da sensibilidade geral. As sensações que se experimentam quando se tocam os corpos e que se diz que estão quentes, frescos ou frios

são devidas a esta forma de movimento vibratório mais ou menos rápido.... As vibrações caloríficas distinguem-se das vibrações sonoras por as primeiras serem mais rápidas e de menor amplitude, por se transmitirem pelo éter e impressionarem os órgãos de sensibilidade geral...” (Nobre, 1895, p. 215).

“Um corpo quente tem as suas partículas vibrando com mais rapidez do que um corpo frio; de modo que, friccionando os corpos, percutindo-os, comprimindo-os, etc., a energia mecânica despendida vai activar as vibrações das moléculas, isto é, vai aparecer sob a forma de calor, que é a energia molecular. A elevação de temperatura dum corpo corresponde ao acréscimo desta energia, o abaixamento de temperatura á sua diminuição.” (S. Silva e A. Machado, s/d, p. 377).

Nestas e em muitas outras afirmações que lemos acerca do calor<sup>7</sup>, as representações confusas que estão subjacentes poderão ser resumidas do seguinte modo:

- *o calor aparece como uma energia contida no corpo, umas vezes como sinónimo de energia interna, outras como sendo uma parte cinética da energia interna;*
- *o calor aparece confundido com a grandeza temperatura;*
- *o calor aparece como sinónimo de luz.*

Estas são, afinal, três das confusões reveladas por muitos dos nossos estudantes.

#### **A conservação da energia**

A ideia actual de que a *energia* é um *invariante matemático nos sistemas isolados* levou muito tempo a ser fundamentada e passou, sem dúvida, pela descoberta de que se trata de uma *grandeza* que é *abstracta* e *multifacetada*. Esta ideia de conservação, bem como a ideia de degradação, revelaram-se historicamente fundamentais para a compreensão do conceito de energia e, em nossa opinião, também são decisivas para o domínio desse conceito pelos nossos alunos.

Poderemos talvez vislumbrar sete linhas de investigação que conduziram á ideia actual da conservação da energia:

- Toda a série de trabalhos que culminaram no estabelecimento, em 1740, por J. Bernoulli do princípio da conservação da força viva, e a que já nos referimos.

- As investigações de Rumford, Davy e outros que levaram á substituição da teoria do calórico pela do calor - movimento e calor-energia, a que também já fizemos referência.

- As investigações de Carnot, Meyer, Joule, Rowland e Miculescu, Hirn, Puluj, etc (Chwolson, 1910, pp. 417-422), que permitiram o estabelecimento da equivalência entre calor e trabalho.

- O desenvolvimento do conceito de trabalho e o estabelecimento da sua relação com a força viva, bem como toda a investigação que conduziu á ideia de que a energia mecânica se conserva em sistemas a que hoje chamamos sistemas conservativos

- As investigações sistemáticas, levadas a cabo no séc. XIX, da energia eléctrica e da energia química que conduziram á descoberta da sua interconvertibilidade (observada nas pilhas e nos voltímetros) e á verificação do facto de ambas as formas de energia poderem desaparecer para originar calor e poderem, também, transformar-se em energia mecânica.

- Os trabalhos de Maxwell e Hertz que conduziram á ideia de que a energia se encontra disseminada pelos campos de forças.

- A equivalência massa-energia de Einstein.

Como dessas sete linhas já nos referimos de modo necessariamente sucinto ás duas primeiras, vamos agora fazer o mesmo para as outras cinco.

Já em 1798, por ocasião da célebre experiência de Munique, Rumford se propôs estabelecer um valor para o equivalente mecânico do calor, *J*. Sadi Carnot teve a ideia da conservação da energia e chegou a obter um valor para o equivalente mecânico, mas não publicou o seu trabalho. O primeiro cientista que desenvolveu um método de determinar esse equivalente *J* foi M. Seguin. (Schurmann, T. 1, p. 142). Mas foi J. Mayer quem, na sua obra *Observações acerca das forças da natureza inanimada*, publicada em 1842, traduziu pela primeira vez a ideia da existência de uma “indestrutibilidade das forças da nature-

za”, e, simultaneamente, apresentou um valor do equivalente mecânico do calor bastante aproximado do actual. É, graças a esta obra, que J. Mayer é considerado o criador do princípio da conservação da energia.<sup>8</sup>

A repercussão que a obra de Mayer teve nas décadas seguintes fica a dever-se, em grande parte, ao trabalho experimental de Joule e de vários outros cientistas que desenvolveram métodos de determinar *J*, entre outros Colding, Hirn, Callendar, Viscardi, etc. Foi graças a todos esses experimentadores que se confirmou a existência de uma factor de equivalência universal entre o calor e o trabalho mecânico, que se revelou decisivo para a aceitação do primeiro princípio da Termodinâmica, suporte da lei geral da conservação da energia.

Entretanto, outros cientistas enun-

ciaram também a mesma lei. Assim, por exemplo, em 1847, Helmholtz escrevia na sua obra *Sobre a conservação da força* o seguinte: “(...) se trabalho, calor, electricidade, se podem transformar uns nos outros, é porque não passam de formas diferentes de algo que não varia, qualquer coisa que ora vemos sob a forma de calor, ora sob a forma de luz, ora sob a forma de trabalho mecânico. Esta qualquer coisa é a energia. Toda a natureza está cheia de uma enorme e invariável quantidade de energia, que nos surge sob aspectos diversos, se bem que permaneça quantitativamente a mesma.”<sup>9</sup> (Rousseau, s/d, p.367)

O desenvolvimento do conceito de trabalho, intimamente relacionado com o de energia, foi também importante para o estabelecimento da lei da conservação da energia. Foi em 1807 que Young

introduziu na física teórica o conceito de trabalho, o qual já tinha sido tratado numa perspectiva prática por James Watt. Foi também esse cientista quem, pela primeira vez, relacionou o trabalho com a força viva, podendo considerar-se o pioneiro do chamado *teorema das forças vivas*, segundo a qual o trabalho resultante das forças que actuam numa partícula é igual à variação da sua semi-força viva (actual lei do trabalho-energia ou lei da energia cinética).

Em 1826, Poncelet definiu com mais rigor o trabalho de uma força, através do produto da força pela distância. Sexl (1981, p.287) levanta a questão de como justificar a escolha da distância e não do tempo. Quando «trabalhamos» durante 7 horas seguidas sentimos bem como o tempo é decisivo. Como explicar, então, o facto de Poncelet ter adoptado aquela definição? Sexl não adianta qualquer justificação para o facto, e afirma mesmo que se torna “difícilmente possível explicá-lo de um modo satisfatório”. Interrogamo-nos se Poncelet não teria adoptado essa definição pelo facto de pretender medir a força-viva comunicada às partículas, já que, de facto, essa grandeza é igual à variação da semi-força-viva. Aliás, a palavra trabalho, designando o produto de uma «força morta» pelo deslocamento, já tinha sido utilizada por Lazare Carnot, em 1829, mas sem lhe precisar o significado (Locqueneux, 1989, p.65).

A investigação da aplicação do *teorema das forças vivas* aos sistemas de partículas, e a da aplicação da lei da conservação do trabalho nas máquinas, levou a que os cientistas passassem a falar numa dissipação da força viva e num trabalho das resistências passivas (Jamin, 1886, p. 5 do capítulo dedicado à Termodinâmica). Mais tarde viria a ver-se a importância fundamental entre forças conservativas e não conservativas, sendo certo que a validade da lei da conservação da energia mecânica num sistema isolado exige a não actuação de forças não conservativas, facto este muitas vezes esquecido pelos nossos alunos.

Foi em 1852 que Rankine apresentou uma definição mecanicista de energia, que ainda hoje é transcrita em quase todos os livros de Física: “energia é a capacidade de realizar trabalho” (Dampier, 1986, p. 121). Essa definição, porque é limitativa, prestou-se, e ainda se presta hoje a confusões nos nossos alunos. O trabalho é uma grandeza defi-

*Équivalent mécanique de la chaleur.*

MÉTHODES.	OBSERVATEURS.	DATE.	RÉSULTAT
Compression de l'air.	Joule (1).	1845	443,8
Expansion de l'air.	Id.	Id.	437,8
Expériences sur les machines à vapeur.	Hirn (2).	1857 1860-1861	443,0 420-432
Expansion et contraction des métaux.	Edlund (3).	1865	443,6 430,1 428,3
Frottement de l'eau dans les tubes.	Joule (2).	1843	424,6
Id. dans un calorimètre.	Joule (2).	1845	488,3
Id. id.	Joule (1).	1847	428,9
Id. id.	Joule (2).	1850	423,9
Frottement du mercure dans un calorimètre.	Id.	Id.	424,7
Id. de plaques de fer.	Id.	Id.	425,2
Id. des métaux.	Hirn (4).	1857	371,6
Id. id.	Favre (5).	1858	413,2
Id. id.	Hirn (4).	Id.	400-450
Forage des métaux.	Id.	1858	425
Eau dans la balance à frottement.	Id.	1860	432
Écoulement des liquides sous une forte pression	Id.	Id.	432
Écrouissage du plomb.	Id.	Id.	425
Frottement des métaux.	Puluj.	1876	426,6
Id. de l'eau dans un calorimètre.	Joule.	1878	423,9
Id. id.	Rowland } 5° 36°	1880	429,8 425,8
Échauffement produit par les courants magneto-electriques	Joule (2).	1843	460 435,2
Échauffement d'un disque entre les pôles d'un aimant.	Violle (6).	1870	434,9 435,8 437,4
Chaleur développée dans un fil dont la résistance absolue est connue.	Quintus Icilius (10), Weber (11).	1857	399,7
Id.	Lenz-Weber.	1859	396,4
Id.	Joule (12).	1867	478,2 429,5
Id.	H.-F. Weber.	1878	428,15
Diminution de la chaleur dégagée dans une pile quand le courant produit du travail.	Joule (2).	1843	499
Id.	Favre (11).	1858	443
Chaleur produite par le courant électrique, équivalent électrochimique de l'eau = 0,009379, résistance absolue, force électromotrice de l'élément Daniell, chaleur développée par l'action du zinc sur le sulfate de cuivre.	Weber, Bosscha, Favre et Silbermann.	1857	432,1
Chaleur développée dans la pile de Daniell.	Joule.	1859	419,5
Force électromotrice de l'élément Daniell.	Bosscha (11).	1859	419,5

(1) JOULE, *Phil. Mag.*, 3<sup>e</sup> série, t. XXVI. — (2) *Ibid.*, t. XXIII. — (3) *Ibid.*, t. XXVI. — (4) *Ibid.*, t. XXVII. — (5) *Ibid.*, t. XXXI. — (6) HIRN, *Théorie mécanique de la chaleur*, 1<sup>re</sup> série, 3<sup>e</sup> édition. — (7) EDLUND, *Pogg. Ann.*, t. CXIV, 1865. — (8) FAVRE, *Comptes rendus*, 15 février 1858. — (9) VIOLLE, *Annales de Chimie et de Physique*, 4<sup>e</sup> série, t. XXII, p. 64. — (10) QUINTUS ICIUS, *Pogg. Ann.*, t. CL, p. 69. — (11) BOSSCHA, *Pogg. Ann.*, t. CXVIII, p. 172. — (12) *Report of the Committee of Electrical Standards*, p. 175; 1873. — (13) H.-F. WEBER, *Phil. Mag.*, 4<sup>e</sup> série, t. XXX. — (14) FAVRE, *Comptes rendus*, t. XLVII, p. 599.

nida em mecânica. Por outro lado, mesmo nos fenómenos de movimento, há sempre energia que não implica realização de trabalho. Destes factos resulta alguma dificuldade em dissociar o conceito de energia do conceito de energia mecânica, a qual conduz a incorrecções. Esta dificuldade de alguns dos nossos alunos, também teve a sua história. Veja-se, a propósito, a seguinte frase transcrita de um conhecido manual português dos finais do séc. passado: "Energia mecânica de um corpo ou simplesmente energia de um corpo, em um momento dado, é a faculdade que esse corpo possui de produzir trabalho" (Nobre, 1895, p. 45).

Foi ainda Rankine quem distinguiu duas grandes formas de energia: a *energia potencial* (ou energia em estado latente) e a *energia actual* (designação que Kelvin viria mais tarde a substituir por cinética). E enunciou o *princípio da conservação da energia* nos seguintes termos: "A soma da energia actual e da energia potencial do universo é constante." (Schurmann, 2º Vol., p. 306, s/d)

Em 1865, quando Lord Kelvin publicou (em colaboração com Tait) o seu tratado de Filosofia Natural, ele já possuía a ideia de que a energia de um corpo era uma grandeza não efectivamente mensurável, mas apenas avaliável a menos de uma constante, conforme transparece da sua conhecida definição de energia de um corpo: "é a medida, em unidades de trabalho, de todos os efeitos exteriores ao corpo necessários para o levar do estado em que se encontra até outro fixado convencionalmente."

O conceito de energia e o princípio de conservação de energia aparecem tratados com grande rigor científico num trabalho publicado em 1887 por Max Plank e intitulado *Das Prinzip der Erhaltung der Energie*.

Foi, portanto, em consequência de todos estes trabalhos que, no séc. XIX, ficou definitivamente esclarecido o falso problema de traduzir por uma só grandeza física o efeito da actuação de uma força num corpo. Verifica-se que, quer a quantidade de movimento, quer a semiorça-viva ou energia cinética podem e devem ser utilizadas, mas em situações diferentes: a primeira, quando se tem em conta a variação da força no tempo e se utiliza o impulso da força; e a segunda, quando se tem em conta a variação da força no espaço e se considera o trabalho da força.

Uma outra linha de investigação

que se revelou fundamental para o estabelecimento da lei geral da conservação da energia passou pelos trabalhos de Faraday, profundo crente na possibilidade de unificação das "forças da natureza". Em 1807, nos Anais de Química, o russo Grotthuss e o inglês Davy publicaram os primeiros trabalhos sobre *electrólise* que viriam a despertar Faraday, entre outros, para o estudo da importante transferência de energia que nela ocorre. Mas, se esse facto constituiu um passo enorme no progresso experimental, rumo ao aproveitamento da energia, o progresso teórico tendente a clarificar o conceito, e a despi-lo de toda a conotação com a força e com os supostos fluidos imponderáveis, pouco avançou. Na comunicação de Davy, por exemplo, lá aparecem expressões como "energia repulsiva", "energia atractiva", etc.

Na sua obra *Sobre Energética*, publicada em 1855, Rankine considera a energia como «matéria imponderável» e a «matéria ponderável» como o suporte da energia. Começa aqui a desenhar-se uma visão do *universo totalmente preenchido por matéria e energia*, um universo onde se admite o vácuo de matéria mas não o de energia. Esta visão de um universo cheio, que já Descartes defendia, fortalece-se extraordinariamente com o aparecimento da teoria electromagnética de Maxwell, na qual a energia passa a ser associada aos campos de forças, disseminando-se neles com uma densidade proporcional aos quadrados das respectivas intensidades de campo. Como os campos se estabelecem também no vazio material, também lá existe energia eléctrica e energia magnética, as quais aparecem associadas nas ondas electromagnéticas que se propagam por toda a parte.

Com Maxwell, fica definitivamente estabelecida a ideia de que a radiação também é um meio de transporte de energia, um meio peculiar em que o transporte de energia não é acompanhado simultaneamente pelo transporte de matéria.

Esta dicotomia universal matéria ponderável-matéria imponderável é perfilhada por Mayer, Rankine e os energetistas. Em 1888, Hirn considera que o universo é formado por dois constituintes, a *matéria ponderável* e um *elemento dinâmico*, sendo este a união imponderável dos corpos de matéria ponderável e, de certo modo, responsável pelo que lhes acontece. Quantas destas ideias ou ideias similares não estarão disseminadas

nas mentes dos nossos alunos?<sup>10</sup>

Quem analisar um dos melhores tratados de Física dos princípios do nosso século- o tratado de Física de Chwolson<sup>11</sup>, verifica que, aliado a um rigor já notável no tratamento de muitas formas de energia, ainda se sente a necessidade do éter como suporte material para as ondas electromagnéticas. Lá aparecem duas formas de energia associadas a esse meio, a *energia radiante do éter* e a *energia cinética do éter*, esta a energia da corrente eléctrica.

Chwolson, nesse seu *Tratado*, discrimina várias formas de energia cinética e de energia potencial. Considera como *formas de energia cinética* a energia do movimento dos corpos, a energia calorífica, a energia da corrente eléctrica e a energia radiante. Considera como *formas de energia potencial* a energia gravítica entre os corpúsculos materiais, a energia elástica dos corpos deformáveis, a energia química, a energia electrostática e a energia magnética.

Ainda no século passado o princípio da conservação da energia começou a ser posto à prova. Com a descoberta dos raios X e da radioactividade revelavam-se fenómenos que poderiam vir a constituir uma violação desse famoso princípio. Mas, felizmente, em 1905, Einstein publicou um artigo «miraculoso» que viria a permitir integrar os fenómenos nucleares no quadro da lei da conservação da energia. Nesse artigo, Einstein defendeu a tese, hoje sobejamente confirmada, de que *a massa de um corpo é uma medida do seu conteúdo de energia* (Einstein, 1905, p.90); e escreveu o seguinte: "[...] se a energia sofrer uma variação igual a L, a sua massa sofrerá, no mesmo sentido, uma variação igual a L/9.10<sup>20</sup> se a energia for medida em ergs e a massa em gramas."

A relação einsteiniana de equivalência entre massa e energia

$$E_0 = m c^2$$

ampliava, assim, o conceito de energia, tornando-o aplicável à própria massa das partículas de matéria.

Com Einstein, nasceu a ideia de que *uma partícula de matéria, mesmo isolada, em repouso e não excitada, possui uma energia própria correspondente à sua massa, que o mesmo é dizer, possui energia pelo simples facto de existir com inércia*. A massa da partícula de matéria é, no fundo, energia que ali está



altamente concentrada (devido ao elevado valor de  $c$ ) e, se, de algum modo, a referida partícula aumentar esse conteúdo de energia, a sua massa também aumentará concomitantemente e vice-versa.<sup>12</sup>

Se, nos finais do século passado, era ideia comum a de que a massa se encontra disseminada de modo descontínuo pelos corpúsculos de matéria, a energia era unanimemente reconhecida como uma grandeza distribuída de modo contínuo pelo universo. Só a partir dos primeiros anos do nosso século se começou a cimentar a ideia de que a energia também se encontra disseminada de modo descontínuo, graças aos trabalhos de Planck sobre a radiação do corpo negro, de Einstein sobre o efeito fotoelétrico, e de Bohr sobre os modelos atômicos. A energia é emitida e absorvida pelos átomos sempre em quantidades múltiplas de valores mínimos ou unidades naturais de energia, os *quanta* de energia, e *nunca em frações do quantum*.

### A degradação da energia

A exemplo do que sucedeu com a ideia de conservação da energia, a de *degradação da energia* também levou muito tempo a construir-se. Podemos afirmar que a sua história remonta aos tempos em que o homem começou a aproveitar as mais diversas máquinas para a realização de trabalho útil, particularmente a máquina a vapor. A história desta tem, no dizer de Thurston, dois períodos: o *período especulativo* e o *período de aplicação*.

O período especulativo inicia-se com a eolípila de Herão de Alexandria 2 séculos a.C., um aparelho constituído por uma esfera posta a mover pela força de tensão do vapor de água (Schurmann, 1º vol, p.55, e Jamin, p.1). Só muito mais tarde, nos primórdios do século XVII, foi reiniciado o estudo experimental do aproveitamento dessa força quando Della Porta (1601) e Causse (1615) produziram as máquinas de pressão e Branca (1629) a primeira turbina a vapor. Todo este estudo, de cariz eminentemente técnico, viria a conduzir às máquinas do período de aplicação, entre outras, as de Worcester, Papin, Huyghens, Savery e Newcomen, ainda no séc. XVII e, as de Desaguliers e Watt já no séc. XVIII. Os progressos introduzidos por James Watt na máquina a vapor, que foram muitos<sup>13</sup>,

não nos permitem dar-lhe o direito de inventor desse tipo de máquina, como muitas vezes se ouve dizer e aparece escrito.

As primeiras máquinas tinham um rendimento baixíssimo (os primeiros barcos a vapor, de Fulton, viajaram no Sena a uma velocidade máxima de 6km/h). Este facto motivou os cientistas para tentarem compreender a física que estava por trás do funcionamento dessas máquinas. O francês Sadi Carnot, melhor do que ninguém, dedicou-se a essa investigação, e, em 1824, publicou o célebre opúsculo intitulado *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les moyens propres à la développer*. Nessa obra, construída com o modelo do calórico, figuram determinadas asserções (Carnot, 1987) que, traduzidas em linguagem actual, são as seguintes:

1ª- Uma máquina térmica só funciona se dispuser de duas fontes de calor a temperaturas diferentes.

2ª- O rendimento de uma máquina térmica reversível é independente do agente de transformação de calor em trabalho e só depende das temperaturas das duas fontes.

3ª- O rendimento de uma máquina térmica real e, portanto, irreversível é sempre inferior ao rendimento da máquina reversível que funcione entre as mesmas temperaturas.

(Adkins, 1987, p.107, Fermi, 1973, p.30, Rousseau, s/d, p. 364)

Com Carnot ficámos, pois, a saber que é *impossível transformar integralmente calor em trabalho*, pois o rendimento de uma tal transformação nunca é 100%.

Mais tarde, em 1851 e 1852, Lord Kelvin publicou três trabalhos onde, para além de enunciar um postulado fundamental equivalente ao princípio de Carnot, tratou o problema da «dissipação da energia utilizada pelo homem», conceito que viria mais tarde a ser designado por «degradação de energia», segundo uma proposta de Tait.

Em 1854, Clausius escreveu uma memória onde também se debruçou sobre a teoria de Carnot e articulou-a com o princípio da conservação da energia. Foi ele quem introduziu uma nova e fundamental propriedade termodinâmica, a *entropia*, cuja variação entre dois estados de equilíbrio definiu em termos

matemáticos precisos, a qual abriu novas perspectivas para o segundo princípio da Termodinâmica. Também enunciou um postulado equivalente ao princípio de Carnot.

Já nos finais do século passado, Boltzmann viria a atribuir um significado preciso à grandeza entropia ao relacioná-la, para cada estado termodinâmico de um sistema, com a probabilidade de o sistema existir nesse estado, probabilidade essa que depende do número de micro-estados possíveis correspondentes a esse estado termodinâmico.

Clausius e Boltzmann contribuíram, como ninguém, para a fundamentação do modo como evoluem os processos naturais num sistema isolado. Devido à irreversibilidade desses processos, a entropia total aumenta, a energia vai ficando cada vez mais dispersa por muitas partículas, e diminui, desse modo, a capacidade de se realizar trabalho útil com esse sistema. A entropia quantifica a dispersão da energia, e, a quanto maior desordem estiver associada a energia, menos valor tem para efeito de realização de trabalho útil. Este facto conduziu a que G. Brunhes, na sua obra intitulada *La Dégradation de l'Energie* (1908) considerasse necessário distinguir, a respeito da energia global de um sistema, aquela que se encontra concentrada e ordenada, e, portanto, com grande potencialidade para produzir trabalho útil, e a que se encontra dispersa e desordenada, com fraca potencialidade de produzir trabalho. À primeira, Brunhes chamava *energia-riqueza*, e à segunda, *energia sem valor*. A energia global de um sistema isolado mantém-se, mas a sua energia-riqueza vai diminuindo à medida que vão ocorrendo transformações espontâneas nesse sistema, devido ao carácter irreversível dessas transformações espontâneas.

As dificuldades que os alunos têm a propósito da disponibilidade da energia para realizar trabalho, e o dilema conservação-poupança em que muitos deles caem, têm também o seu paralelismo na história da ciência. Tais dificuldades e um tal dilema foram resolvidos por cientistas como Clausius e Boltzmann, que estabeleceram e clarificaram o conceito de *entropia*, por Helmholtz e Gibbs que trabalharam nos importantes conceitos de *energia livre* e *entalpia livre*, e ainda por Maxwell e novamente por Gibbs, que definiram uma grandeza, hoje muito esquecida, mas igualmente importante,

chamada *exergia*, a qual tem que ver directamente com a energia disponível para realizar trabalho útil. A estas grandezas e à sua importância no ensino da energia nos referiremos no nosso próximo trabalho.

## RESUMO

Neste artigo foram passadas em revista diversas «misconceptions» que existem acerca da energia, referenciando historicamente a sua detecção nas múltiplas investigações educativas levadas a cabo na sala de aula. Apresentaram-se fragmentos de história da ciência respeitantes à evolução das ideias acerca da energia, procurando-se patentear que muitas das concepções que os cientistas perfilharam acerca dessa grandeza são, afinal, idênticas às que proliferam nas escolas. Sendo a ciência uma construção humana, ela foi influenciada e influenciou a cultura do cidadão comum ao longo dos séculos (com repercussões na linguagem), cultura essa que, como sabemos, influencia a aprendizagem. Ideias que revelem, por exemplo, uma conotação causal, e/ou uma conotação material, atribuídas à energia, têm raízes histórico-culturais. O mesmo acontece com algumas concepções acerca do calor, tais como a de que o calor é uma propriedade dos corpos mais ou menos identificada com a temperatura, ou a de que o calor é algo de material que transita entre os corpos, ou a de que é uma espécie de luz, etc. Conforme se tentou mostrar, estas concepções também possuem uma nítida raiz histórico-cultural, com uma marcada analogia com determinadas ideias paradigmáticas em certas épocas da ciência.

\* *Universidade Aberta*

## BIBLIOGRAFIA

- F. Abelès, et al., *História Geral das Ciências*, Tomo, III, A Ciência Contemporânea, O Século XIX, 1<sup>o</sup> volume, Difusão Europeia do Livro, São Paulo, 1966.
- C. Adkins, *An introduction to Thermal Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1987.
- P. Black, J. Solomon, *Life-world and science world - pupils' ideas about energy, entropy in the School*, Vol. 1, Roland Eotvos Physical Society, Budapest, 1983.
- J. Bliss, J. Ogborn, *Eur. J. Sci. Educ.* **7** (1985) 195-203.
- A. Brook, *Children's understanding of ideas about energy: a review of the literature, Energy Matters* (proceedings of an Invited Conference), University of Leeds, 1985.
- A. Brook, R. Driver, / Driver and Millar (Editores), *Aspects of secondary students' understanding of energy*, Children's Learning in Science Project, University of Leeds, 1984.
- B. Brunhes, *La Dégradation de l'Energie*, Ed. Flammarion, 1908.
- A. Cachapuz, I. Martins, *High school students' ideas about energy of chemical reactions*, Proceedings of the Second International Seminar-Misconceptions and educational strategies in science and mathematics, Cornell University, Vol III, p. 60, 1987.
- M. Caldeira, M. Cruz, A. Nave, R. Pinto, *O princípio da conservação da energia*, Comunicação XVIII da 7<sup>a</sup> Conf. Nacional de Física, Lisboa, 1990.
- S. Carnot, *Reflecciones sobre la potencia motriz del fuego*, Alianza Editorial, Madrid, 1987.
- O. Chwolson, *Traité de Physique*, Ed. Gauthier-Villars, Paris, 1906.
- J. Cordon, T. Martinez, *História da Filosofia*, Edições 70, 1989.
- A. Cresson, *Aristóteles*, Edições 70, Lisboa, pp.59-60, 1988.
- W. Dampier, *História da Ciência*, Ibrasa, São Paulo, pp. 119-126, 1986.
- R. Driver, R. Millar, *Teaching energy in schools: towards an analysis of curriculum approaches*, Energy Matters (proceedings of an Invited Conference), University of Leeds, 1985.
- R. Duit, *Eur. J. Sci. Educ.* **3** (1981) 291-301.
- R. Duit, *Students' notions about the energy concept - before and after physics instruction in Problems concerning students' representation of physics and chemistry knowledge* (proceedings of a workshop), Ludwigsburg, Germany, ed. Jung, Pfundt and Rnoneck, 1981.
- R. Duit, *Phys. Educ.* **19** (1984) 59-66.
- R. Duit, *In search of an energy concept, Energy Matters* (proceedings of an Invited Conference), University of Leeds, pp 67-101, 1985.
- Enciclopédia Verbo, vol 7, p. 533, Ed. Verbo, Lisboa, s/d.
- A. Einstein, L. Infeld, *A Evolução da Física*, Zahar Editores, Rio de Janeiro, pp. 39-46, 1966.
- A. Einstein, *A inércia de um corpo será dependente do seu conteúdo energético?*, Textos Fundamentais da Física Moderna, 1<sup>o</sup> Vol.- O Princípio da Relatividade, F. Calouste Gulbenkian, pp. 87-90, 1972.
- A. Einstein, *Sobre la teoría de la relatividad especial y general*, Alianza Editorial, Madrid, pp. 42-46, 1984.
- A. Favieres, et al., *Una introducción al concepto de energía basada en las ideas previas de los estudiantes*, Comunicação OR-25 do 1<sup>o</sup> Encontro Ibérico sobre o Ensino da Física, Valladolid, 1991.
- R. Feynman, *The Feynman Lectures of Physics*, Ed Fondo Educativo Interamericano, S.A., Vol. 1-Mecânica, radiação e calor, Bogota, pp. 4-1 a 4-12, 1971.
- E. Fermi, *Termodinâmica*, Ed. Almedina, Coimbra, pp. 28-58, 1973.
- F. Fernandes, *Bol. Soc. Port. Quím.*, N<sup>o</sup> 6, pp. 4-12, 1981.
- C. Gayford, *Eur. J. Sci. Educ.*, **8** (1986) 443-450.
- P. Gailunas, *School Sci. Rev.* (1988) 587-590.
- J. Gilbert, M. Pope, *Research in Science and Technological Education* **4** (1986) 61-76.
- M. Jamin, *Cours de Physique de L'École Polytechnique*, Gauthier-Villars, Paris, 1886.
- J. Janglebert, *Physique*, 51e Édit., Imprimer. et Libr. Classiques, Paris, 1896.
- R. Locqueneux, *História da Física*, Coleção Saber, Pub. Europa-América, Lisboa, pp. 21, 64-65, 1989.
- S. Mak, K. Young, *School Sci. Rev.* (1987) 464-470.
- I. Martins, *Contributos da investigação*

educacional para o ensino do tema "energia de reacção química", Colóquio "A Energia, a Cultura e a Escola", Lisboa, 1991.

S. Mason, *História da Ciência, As Principais Correntes do Pensamento Científico*, Ed. Globo, Rio de Janeiro, 1962.

F. Nobre, *Tratado de Physica Elementar*, Typ. de J. Mendonça, Porto, 1895.

J. Ogborn *School Sci. Rev.* (1986).

J. Ogborn, *School Sci. Rev.* (1990).

C. Onan, *História Ilustrada da Ciência da Universidade de Cambridge*, Ed. Jorge Zahar, Vol. IV, 1987, pp. 45-48.

P. Rousseau, *História da Ciência*, Ed. Aster, Lisboa, s/d.

J. Rosmorduc, *De Tales a Einstein*, Ed. Caminho, 1983, p.156-163.

T. Russel, H. Munley, /Robin Millar (Editor), Science as a discipline, science as seen by students and teachers' professional knowledge, in *Doing science: images of science in Science Education*, ed. , The Falmer Press, London, 1989.

Silva, E. ; Machado, A. , *Lições Elementares de Física Experimental*, II vol. , Liv. Cruz, Braga, s/d

Selleri, F. , *O que é a energia*, Edit. Notícias, Lisboa, s/d

Sexl, R., *Eur. J. Sci. Educ.* **3** (1981) 285-289.

Shurmann, P., *História de la Física*, vols 1 e 2, Ed. Nova, Buenos Aires, s/d

Solomon, J. , *Eur. J. Sci. Educ.* **5** (1983) 49-59.

Stead, B. , *Energy, Learning in Science Project*, University of Waikato, New Zealand, 1980

M. Summers, *School Sci. Rev.* (1983) 670-76.

K. Taber, *School Sci. Rev.* (1989) 57-62.

R. Trumper, *Int. J. Sci. Educ.* **12** (1990) 343-354.

J. Valadares, D. Pereira, *Didáctica da Física e da Química, Universidade Aberta*, Volumes 1 e

2, Lisboa, pp.48-49 e 141-164, 1991.

M. Valente, D. Pereira, *Gaz. Fis.* **13** (1990).

J. Warren, *Eur. J. Sci. Educ.* **4** (1982) 295-297.

D. Watts, *Phys. Educ.* **18** (1983) 213-217.

D. Watts, Gilbert, J. , *Studies Sci. Educ.* **10** (1983) 61-98.

M. Zemansky, *Phys. Teacher* (1970) .

## NOTAS

<sup>1</sup> A grande maioria destas ideias espalhadas na comunidade docente têm sido referidas desde há alguns anos por diversos investigadores (Zemansky, 1970, Warren, 1972, Sexl, 1981, Summers, 1983, Ogborn, 1986, Gayford, 1986, Mak and Young, 1987, Taber, 1989, etc.)

<sup>2</sup> Esta afirmação, citada de memória, é de Gustavo de Castro, e encontra-se num seu prefácio a um livro de bolso, sobre Relatividade, da colecção Pelicano.

<sup>3</sup> O dicionário da Sociedade da Língua Portuguesa, por exemplo, dá como sinónimo de aquecimento, entre outros, *acumulação de calor, acaloração, calor*.

<sup>4</sup> A referência deste livro, bem como a de todos os outros de onde retirámos as afirmações incorretas aqui transcritas, não é importante, pois tais asserções não constituem excepções no que respeita a afirmações criticáveis, mesmo no que toca à energia. Julgamos que todos os livros, em maior ou menor abundância, as possuem.

<sup>5</sup> Por exemplo, ao consultarmos o excelente Curso de Física para L'École Polytechnique, escrito em 1886 por M. Jamim e M. Bouty, dois cientistas ligados à Academia de Ciências de Paris (um livro que conheceu grande prestígio internacional), verificámos que eles usam muitas vezes o peso com o significado de massa

<sup>6</sup> Se avaliássemos a queda do paradigma do éter pela aceitação da teoria da relatividade restrita que o rejeitou, diríamos que pelo menos nas duas primeiras décadas do nosso século ainda o paradigma se mantinha, conforme indiciam muitos factos, tais

como: nas conferências de Haarlem, em 1913, ainda Lorenz (quem mais contribuiu, para além de Einstein, para a própria teoria da relatividade) não tinha aceite a derrocada do éter (e, no dizer de Born, nem nunca a aceitou); em 1921, Einstein recebeu o prémio Nobel pelo seu trabalho sobre o efeito fotoeléctrico, e não pela teoria da relatividade; muito depois do trabalho original de Einstein, de 1905, ainda proliferavam os livros de Física em que se considerava a existência do éter.

<sup>7</sup> Algumas dessas afirmações constam de livros recentes (ver nota 3, p. 5).

<sup>8</sup> Esta célebre publicação de Mayer foi rejeitada por Poggendorff, por avaliar sistematicamente o movimento pela quantidade de movimento, e não pela força viva. A energia é sistematicamente designada por força, e é considerada «um objecto indestrutível, variável e imponderável...» Toda a linguagem deste trabalho mostra bem as dificuldades com que os cientistas de então se debatiam para caracterizarem essa grandeza fundamental que é a energia

<sup>9</sup> Esta ideia tão claramente estabelecida por Helmholtz de que a energia é uma quantidade que não muda nas mais diversas transformações que ocorrem na natureza (e sem ninguém saber explicar porquê), conduziu a que muitos cientistas o considerassem como o fundador do *princípio da conservação da energia*, facto esse que Helmholtz humildemente contestou afirmando ter sido J. R. Mayer quem, pela primeira vez, concebeu e exprimiu com exactidão esse famoso princípio.

<sup>10</sup> Releiam-se as concepções dos quatro primeiros alunos na primeira página deste trabalho.

<sup>11</sup> A edição que consultámos foi a de 1906.

<sup>12</sup> A este propósito recomendamos a leitura de dois artigos sobre o *conceito de massa* recentemente publicados nos fascículos 1 e 4, vol. 16, da Gazeta de Física da Sociedade Portuguesa de Física.

<sup>13</sup> Entre outros: separação do condensador e do cilindro; a caixa de distribuição para conseguir o efeito duplo, o regulador de força centrífuga, o manómetro de mercúrio e o indicador de nível.

# **TurboVap<sup>®</sup> Estações de Concentração**

*A Alternativa Automática aos Evaporadores Rotativos, Kuderna-Danish, Tipo-Vácuo e Fluxo de Azoto*



**A**o longo dos últimos seis anos, a tecnologia **TurboVap** tem sido muito elogiada, pois é rápida, permite um processamento automático, duplica o número de amostras evaporadas/concentradas, melhora o controle de qualidade e não necessita de acompanhamento em contínuo, disponibilizando os técnicos para outras tarefas no laboratório.

Os **TurboVap** são diariamente utilizados em milhares de laboratórios ambientais, farmacêuticos, criminais, químicos, biológicos e alimentares por todo o mundo.

	<b>TurboVap II</b>	<b>TurboVap 500</b>	<b>TurboVap LV</b>
Seleccção do Volume Final	SIM	SIM	NÃO
Posições	6	2	50
Volume de Solvente	200 mL	500 mL	0.5 a 35 mL
Pagamento < 4 meses	SIM	SIM	SIM



**DIAS DE SOUSA LDA**

**INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA E CIENTÍFICA**

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 15, R/C - 2625 PÓVOA DE STA. IRIA - TEL. (01)959 2316, 959 24 09 - FAX (01) 959 0813

RUA GONÇALO CRISTÓVÃO, 294, 7.º ET - 4000 PORTO - TEL. (02)310839, 208 24 90 - FAX (02)32 35 73

CANADA DOS FOLHADAIS, N.º 15 - 9700 ANGRA DO HEROÍSMO - AÇORES - TEL. (095)3 25 12 - FAX (095) 313 38

# Biosensores Electroquímicos

M.J.F. REBELO\*

Os biosensores electroquímicos resultam da combinação da especificidade de enzimas com métodos electroquímicos e têm sido alvo de intensa investigação nos últimos anos dadas as vantagens que apresentam em relação a outros métodos. No entanto, a “comunicação” entre o centro activo do enzima e o eléctrodo não se faz de modo imediato e as várias possibilidades de o fazer são ilustradas para um dos sistemas mais estudados - o eléctrodo de glucose amperométrico. Eléctrodos potenciométricos e uma descrição muito sumária de ENFETS são também apresentados.

A definição de biosensores é um pouco variável entre os diferentes grupos de investigação que se dedicam aos vários aspectos que envolvem. Dum modo geral pode dizer-se que biosensores usam espécies biológicas (tais como enzimas, anticorpos, etc) que dão lugar a reacções com a espécie a determinar numa dada amostra, mensuráveis por um “transdutor” apropriado (i.e. um instrumento que traduz uma reacção química num sinal eléctrico, tal como um eléctrodo ou um foto-detector) [1], tal como se ilustra esquematicamente na fig. 1.

## IMPACTO DOS BIOSENSORES

As vantagens que os biosensores oferecem em relação aos outros métodos são muito atraentes numa larga diversidade de campos de aplicação desde o laboratório clínico aos processos de controle industrial.

Assim, a selectividade de enzimas, a rapidez de resposta e o facto de que os biosensores electroquímicos permitem a análise de meios opticamente densos, obviando a necessidade de preparar soro, plasma, meios de fermentação, são alguns exemplos que ilustram essas vantagens.

As desvantagens e a razão pela qual ainda há tão poucos instrumentos comerciais que utilizam biosensores estão relacionados com a dificuldade de manufacturar eléctrodos de enzima e

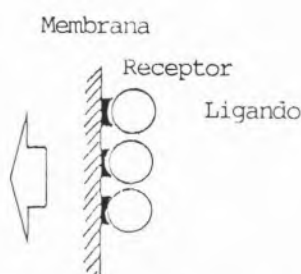


Fig. 1. Representação de um biosensor

imunossensores. Em parte, essa dificuldade resulta da instabilidade dos enzimas. Por outro lado, o funcionamento do biosensor depende criticamente da cuidadosa justaposição do transdutor e do componente biológico. Esta comunicação da espécie biológica com o sistema electroquímico fez-se, inicialmente, por simples colocação do enzima à superfície do eléctrodo fixando-o por uma membrana de diálise. Posteriormente imobilizou-se o enzima por “crosslinking” com um reagente bifuncional, fixando-o numa matriz gelatinosa ou então, por ligações covalentes.

## BIOSENSORES ELECTROQUÍMICOS

As duas técnicas electroquímicas mais usadas em biosensores são a potenciometria e a amperometria.

## BIOSENSORES POTENCIOMÉTRICOS

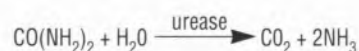
Os biosensores potenciométricos baseiam-se na variação da actividade dum ião produzido pela reacção enzimática e que é detectada pelo eléctrodo sensível a esse ião. Apesar de haver muitos materiais que têm sido apresentados como sensores do pH, o eléctrodo de vidro, medidor de pH, foi o pioneiro e continua a ser o que tem melhor comportamento.

Dum modo geral os sensores potenciométricos baseiam-se numa variação de potencial dum eléctrodo selectivo de iões com a actividade do ião ao qual ele é sensível de acordo com a equação de Nernst

$$E = E' \pm \frac{RT}{nF} \ln a_i$$

onde o sinal é positivo ou negativo consoante a carga do ião. O potencial é medido em relação a um eléctrodo de referência num circuito potenciométrico.

Assim, desde que não haja interferências, por cada potência de 10 de variação da actividade do ião, o potencial variará de 59/n mV a 25°C. Imobiliza-se o enzima à superfície do eléctrodo e, quando reage com o substrato produz uma espécie iónica que difunde através do enzima imobilizado em direcção ao eléctrodo selectivo de iões. Um exemplo muito usado é o eléctrodo de ureia em que a urease cataliza a reacção



que pode ser seguida ou por um eléctrodo de amónio ou por um eléctrodo de vidro medidor de pH por alteração provocada pelo  $\text{NH}_3$  num filme de electrólito contendo amónia que cobre o eléctrodo de vidro e que está separado do enzima por uma membrana permeável ao gás.

## ENFETS (Enzyme Field Effect Transistors)

Uma variante muito recente dos sensores potenciométricos é produzida pela combinação de transistores de efeito de campo (FET) com membranas contendo enzimas. O potencial da porta pode ser variado por interacção entre a membrana aplicada sobre a porta e o reagente em solução. Esta alteração do potencial produz uma modulação do fluxo de corrente entre o dreno e a fonte que pode ser amplificado, e relacionado com a concentração do reagente.

ENFETS de penicilina [2], glucose [3], ureia e acetilcolina [4] são alguns exemplos desta aplicação.

## BIOSENSORES AMPEROMÉTRICOS

Nestes mede-se a corrente que passa entre dois eléctrodos que são mantidos a um determinado potencial. A corrente varia com a concentração do substrato na amostra e resulta da oxidação ou redução duma espécie (substrato, produto, cofactor, etc) num eléctrodo.

As reacções redox de sistemas

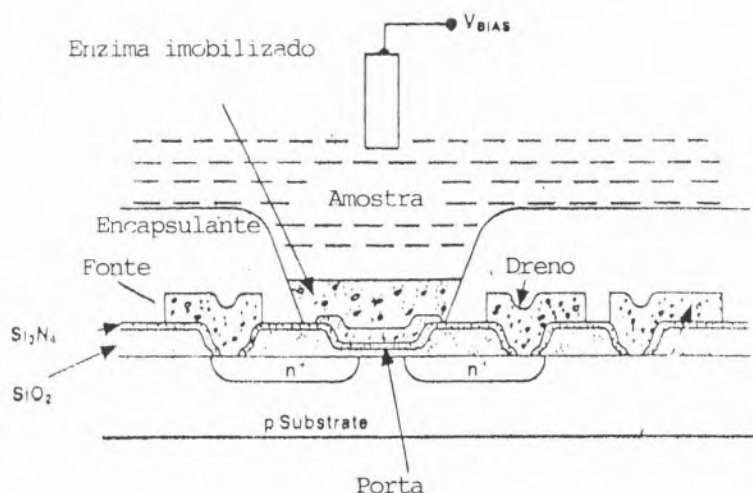


Fig. 2. Esquema dum ENFET

biológicos são geralmente lentas. A combinação de um substrato com um enzima e um mediador de transferência electrónica ultrapassa esse inconveniente. Os mediadores são espécies orgânicas e organometálicas tais como o ferroceno, benzoquinona, 2,6-diclorofenol, indofenol, etc., que transportam os electrões dos centros activos do enzima para a superfície do eléctrodo.

Um mediador ideal deve aceitar electrões rapidamente do biocatalisador reduzido e transferi-los para o eléctrodo. Deve ser estável nas formas oxidada e reduzida (devendo a forma reduzida não reagir com o oxigénio), deve poder ser imobilizado e ter um potencial redox suficientemente baixo para obviar as interferências devidas à oxidação de espécies estranhas à superfície do eléctrodo. Finalmente, se a reacção redox do mediador não envolve protões, torna o eléctrodo de enzima relativamente insensível ao pH.

Os enzimas que se podem usar são oxidoreductases contendo flavoproteínas (e.g. glucose oxidase, coline oxi-

dase, xantinoxidase, aminoacidoxidase ou piruvatoxidase) ou então enzimas dehidrogenase com um coenzima redox tal como a NAD(P)<sup>+</sup> O progresso na aplicação de oxidoreductases em bioelectroquímica requer uma boa informação da estrutura da proteína e conformação do centro activo assim como das superfícies dos eléctrodos e da sua modificação.

### O ELÉCTRODO DE GLUCOSE

Um dos primeiros aparelhos que se designou por eléctrodo de enzimas (Updike e Hicks 1967)[5] relacionava a corrente devida à redução do O<sub>2</sub> que é consumido na reacção



com a concentração da glucose.

O eléctrodo de glucose tem sido dos mais estudados por haver um elevado número de pessoas que sofrem de Diabetes mellitus (~5% da população) as quais têm uma necessidade permanente de conhecer, de modo rápido, preciso e económico os níveis de glucose no sangue.

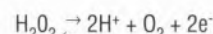
A glucose oxidase foi imobilizada num gel de poliacrilamida (de espessura 25-50µm) sobre uma membrana permeável a gás aplicada sobre um eléctrodo de O<sub>2</sub> (geralmente constituído por um cátodo de Pt ou Au rodeado por um ânodo em anel de prata/cloreto de prata) fig. 3.

Para concentrações de glucose inferior a K<sub>M</sub> aparente para a glucoseoxidase imobilizada e com O<sub>2</sub> em excesso, há uma relação linear entre a diminuição da corrente devida ao oxigénio e a concentração da glucose.

A glucose oxidase é um enzima que contém FAD. Durante o ciclo catalítico o

grupo prostético flavina é primeiro reduzido pela glucose e depois reoxidado pelo O<sub>2</sub>.

No entanto, o comportamento destes eléctrodos depende não só da concentração de glucose mas também da pressão parcial de O<sub>2</sub> na solução que podendo ser variável em amostras de sangue origina flutuações na resposta. Além disso o potencial necessário para reduzir O<sub>2</sub> é bastante elevado o que permite interferências. Por estes motivos passou-se a detectar a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> através da reacção de oxidação desta

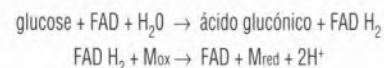


a um potencial de 0,65V vs AgCl/Ag. Contudo, os ácidos ascórbico, úrico, a glutathione, etc., normalmente presentes em amostras biológicas são também oxidados a este potencial. Para evitar a interferência destes têm-se usado membranas tais como a de acetato de celulose assimétrica[6,7] ou sistemas que envolvem outros eléctrodos compensadores.

### MEDIADORES E ELÉCTRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

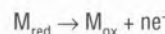
Ultimamente têm-se desenvolvido eléctrodos para a detecção da glucose em que a oxidação da glucose oxidase [8] é feita por um mediador - substância geralmente organometálica de baixo peso molecular - em vez do O<sub>2</sub>.

Assim, dar-se-ão as reacções:



na zona que contém o enzima e o mediador (M<sub>ox</sub> | M<sub>red</sub>).

Este último é depois oxidado no eléctrodo



Cass et al (1984) estudaram o efeito do ferroceno como mediador. Observaram comportamento electroquímico quase reversível (ΔE<sub>p</sub> = 60 mV, i<sub>p</sub> / √v = const) para o ferroceno na presença de D-glucose. Ao adicionarem o enzima GOD apareceu uma grande corrente catalítica a potenciais oxidantes (particularmente evidente para velocidades de varrimento lentas (<10 mV s<sup>-1</sup>).

Apesar de outros mediadores terem sido propostos para a glucose oxidase o ferroceno e seus derivados têm

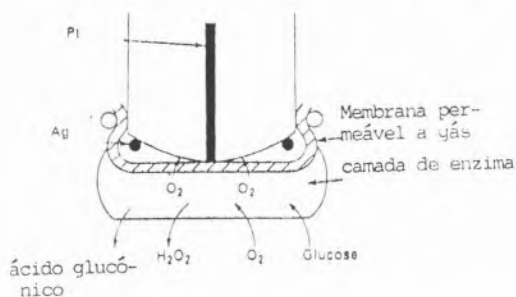
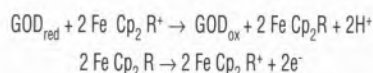
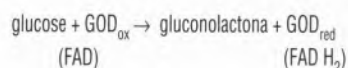


Fig. 3. Eléctrodo de Oxigénio

sido os melhores. O seu potencial de redução (165 mV vs SCE) pode ser variado por derivatização obtendo-se espécies redox mais anódicas ou mais catódicas e com variadas solubilidades.

A sequência reaccional é:



A resposta deste eléctrodo apresenta uma relação linear entre a corrente e a concentração da glucose numa gama que envolve as concentrações usualmente observadas em amostras de sangue de diabéticos 1-30 mM (nível normal de glucose  $\approx$  5 mM). Além disso é insensível a espécies electroactivas. Este eléctrodo foi comercializado inicialmente na forma de uma caneta com eléctrodos descartáveis [9], hoje alterado para a forma de cartão de crédito. O doente aplica uma gota de sangue fresco no sensor, carrega num botão e espera pelo resultado que aparece 30 s depois. Embora não seja tão rigoroso como os aparelhos de laboratório, este sensor permite que os diabéticos controlem a sua própria dieta, injeção de insulina e a tomada de remédios antidiabéticos.

## ELÉCTRODOS MODIFICADOS

Um eléctrodo de carbono contendo grânulos de negro de carbono platinizado foi usado para determinar a glucose na presença de GOD sem mediadores [10]. Também foi usado um eléctrodo de carbono vítreo com um filme de platina dispersa em Nafion[11]. Nafion é um Teflon fluorosulfonado altamente permeável a cátions e espécies neutras rejeitando as espécies aniónicas tais como ácido ascórbico e paracetamol. O Nafion também foi usado como membrana de diálise sobre um eléctrodo de Pt [12]. Eléctrodos de pasta de carbono têm sido também referidos em variadas preparações [13-15].

## POLÍMEROS CONDUTORES

Polipirrolo e polianilina polymerizados electroliticamente na presença de glucose oxidase têm sido testados como sensores para a glucose. No caso do polipirrolo no entanto não se dá uma

transferência electrolítica directa entre os centros redox do enzima e o polímero e é necessária a introdução de outras espécies redox[16], usando derivados do polipirrolo [17,18] ou introduzindo micropartículas de platina no polímero [19].

A polianilina foi usada por Shinohara et al.[20]

## MODIFICAÇÃO DE ENZIMA

A inserção de moléculas redox no interior do próprio enzima de modo a transportar os electrões do centro activo FAD/FADH<sub>2</sub> do enzima para o eléctrodo também tem sido uma técnica estudada. Destas moléculas chamadas "relays" electrónicos, as melhor sucedidas foram ácido ferrocenocarboxílico e pentamina ruténio (Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>)[21].

## OUTROS ELÉCTRODOS BIOUSPECÍFICOS

O eléctrodo de glucose foi extensivamente descrito a título ilustrativo e dada a sua importância.

Muitos outros eléctrodos biospecíficos têm sido já construídos. Na tabela indicam-se alguns exemplos mais.

\*CECUL, Fac. de Ciências, U. de Lisboa

## BIBLIOGRAFIA

1. A.P.F. Turner, I. Karube e G. Wilson, *Bio-sensors Fundamentals and Applications*, Oxford, 1987.
2. S. Caras e J. Janata, *Anal. Chem.* **52** (1980) 1935.
3. Y. Hanazato e S. Shiono, *Proc. Int. Meet. Chem. Sensors*, p. 53, Amsterdam, Elsevier, 1983.
4. Y. Miyahara, F. Matsu e T. Moriizumi, *ibid.*, p. 233.
5. S.J. Urdike, G.P. Hicks, *Nature* **214** (3) (1867) 986.
6. G.G. Guibault, *Analytical uses of Immobilized Enzymes*, Marcel Dekker, New York, 1984.
7. P. Vadgama, P.W. Crump, *Analyst*, **117** (1992)1657.
8. J.E. Frew, H.A.O. Hill, *Biosensors Proceedings of a Royal Society Discussion Meeting London*, The Royal Society, 1987.
9. Mc Cann J., *World Biotech. Ref.*, 1987, Part 2, 41.
10. H.P. Bennetto, D.R. De Keyzer, G.R. Delaney, A. Koshy, J.R. Mason, L.A. Razack, J.L. Stirling and C.F. Thurston, *Int. Analyst.* **8** (1987) 22.
11. H. Gurasingham e C.B. Tan, *Analyst* **114** (1989) 695.
12. D.J. Harrison, R.F.B. Turner, H.P. Baltes, *Anal. Chem.* **60** (1988) 2002.
13. A. Amine, J.M. Kauffmann, G.J. Patriarcho, *Talanta* **38** (1991)107.
14. S. Sakura, R.P. Buck, *Bioelect. Bioenerg.* **28** (1992) 387.
15. T. Ikeda, T. Shibata, S. Todoroki and M. Senda, *Anal. Chim. Acta* **230** (1990) 75
16. M. Umana and J. Waller, *Anal. Chem.* **58** (1986) 2979.
17. N.C. Foulds, C.R. Lowe, *Anal. Chem.* **60** (1988) 2474.
18. P.N. Bartlett, R.G. Whitaker, *J. Elec-troanal. Chem.* **224** (1987) 37.
19. D. Bélanger, E. Brassard, G. Fortier, *Anal. Chim. Acta* **28** (1990) 311.
20. H. Shinohara, T. Chiba, M. Aizawa, *Sensors and Actuators* **13** (1988) 79.
21. Y. Degani and A. Heller, *J. Phys. Chem.* **91**(1987) 1285.

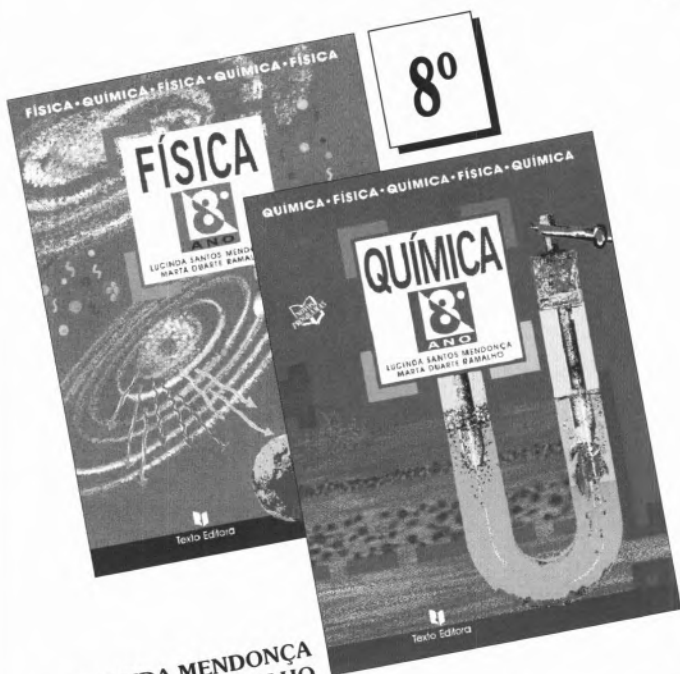
Tabela 1 - Algos Biosensores

	Enzima*	Gama mmol l <sup>-1</sup>
Lactato	LMO	1-40
Piruvato + lactato	LDH.LMO	0-7
Glucose	GOD	0,4-44
Colesterol	ChO+ChE	
Lactose	GOD.β-gal.	1-150
Maltose	GOD.GA	1-50
Sacarose	GOD.MR.IN	1-44
Glutamato	GLOD	0,04-40
Ácido úrico	Uricase	0,1-1,2
Úreia	Urease	0,8-50
Fosfato	GOD.AcP	2-24
Lactato de hidrogenase	LMO	-
Piruvatokinase	LDH.LMO	-
Creatinakinase	PK.LDH.LMO	-

\* LMO = Lactato mono-oxigenase; LDH = Lactato de hidrogenase; ChO=Colesterol oxidase; ChE= Colesterol esterase, PK=Piruvato Kinase, GOD= Glucose oxidase; GLOD= Glutamato oxidase; b.gal= b.galactosidade; GA= Glucoamilase; MR= Mutarotase; IN= Invertase; AcP=Acidofosfatase.

# CIÊNCIAS FÍSICO-QUÍMICAS

## Manuais para o ano lectivo 94/95



LUCINDA MENDONÇA  
MARTA RAMALHO

**INOVOS  
PROGRAMAS**



**10º**  
TERESA SÁ



ALDA PEREIRA  
CONCEIÇÃO GONÇALVES



**10º**  
FILOMENA CAMÕES  
ALDA PEREIRA

**TODOS EM  
FORMATO GRANDE!  
TODOS A CORES  
E PROFUSAMENTE  
ILUSTRADOS!**



  
Texto Editora





# Instável\*

ROALD HOFFMANN\*\*

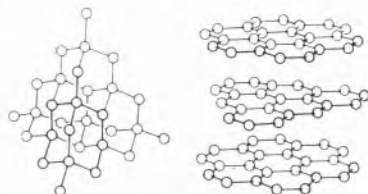
As palavras são nossas inimigas, as palavras são nossas amigas. Em Ciência, pensamos que as palavras são apenas um expediente para descrever uma verdade profunda, talvez idealmente representada por uma equação matemática. Oh, as palavras são importantes, mas não são essenciais para a Ciência. Podemos admitir que a possibilidade de tradução dum poema constitui um problema real, mas defendemos que é irrelevante se as instruções para sintetizar uma molécula estão em japonês, árabe ou inglês — se a síntese estiver descrita com suficiente detalhe, a mesma molécula surgirá do balão em qualquer laboratório do mundo.

Contudo, as palavras são tudo o que nós temos e todas as nossas preciosas ideias têm que ser descritas através destes meios carregados de história e valor. Além disso, a maior parte das discussões produtivas em Ciências é feita ao nível coloquial, em conversa amena. Mesmo quando sabemos que um conceito expresso por uma palavra tem um significado criteriosamente definido e circunscrito, continuamos na mesma a usar essa palavra coloquialmente. Na verdade, quanto mais importante é para nós a discussão, mais convincentes queremos ser e mais provável é que usemos palavras simples. Estas palavras, ainda mais que os termos técnicos, são inconscientemente moldadas pela nossa experiência — que pode não ser a experiência dos outros.

Fui levado a estas reflexões pela reacção dum amigo meu, um físico, ao uso que fiz da palavra «estável». Tinha eu dito que uma forma de carbono, que ainda nunca tinha sido feita era instável relativamente ao diamante ou à grafite por uma grande quantidade de energia. Mesmo assim, eu achava que ela podia ser feita. O meu amigo disse, «Porquê maçoarmos sequer a pensar nela se é instável?» Eu disse, «Por que não?» e lá começámos a discutir. Talvez devêssemos ter pensado melhor porque é que uma palavra tão simples como estável tem sentidos diferentes para um físico e um químico.

Vejamos, primeiro, um pouco dos antecedentes. O diamante (à esquerda no desenho) e a grafite (à direita no desenho) são as duas bem conhecidas modificações ou formas alotrópicas do carbono.

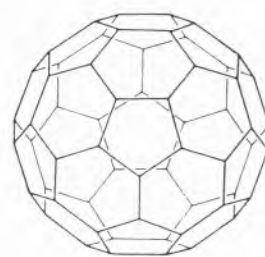
Os átomos de carbono estão ligados de modo muito diferente: no diamante, cada átomo está rodeado tetraedricamente por quatro vizinhos, enquanto na grafite é



aparente uma estrutura em camadas. Cada camada é constituída por átomos de carbono «trigonais», com três ligações formando ângulos de  $120^\circ$  a sair de cada carbono. As camadas de grafite estão agarradas fracamente e não por verdadeiras ligações químicas. Escorregam facilmente ao longo umas das outras e é por isso que a grafite serve como lubrificante. Não é bonito que a grafite preta seja mais estável (termodinamicamente, mas voltamos a isto adiante) do que o diamante transparente e rijo? Não é por muito, mas sucede assim para o carbono à superfície da terra. Sob altas pressões, contudo, a sequência de estabilidade, que é determinada por uma combinação de energia e entropia, muda; o diamante, mais denso, torna-se mais estável. É o que acontece nas profundezas da terra; é também a base do processo comercial de fabrico de diamantes de qualidade industrial.

Há outras formas de carbono [1]. As actividades incendiárias aleatórias e sistemáticas de homens e mulheres produziram uma variedade de produtos pirogénicos e a maior parte parece ser uma forma de grafite. Algumas, raras mas bem conhecidas, formas alotrópicas de carbono estão relacionadas com as estruturas do diamante e de grafite, e a existência de outras é debatida [1]. Também aparece carbono, em pequenas cadeias, nas caudas dos cometas e nas chamas e recentemente sintetizaram-se agregados com dois a cem átomos em fase gasosa. O agregado mais abundante tem 60 átomos, detectado primeiro por Richard Smalley e colaboradores na Universidade de Rice, que sugeriram para esta notável molécula a estrutura dum a bola de futebol e deram-lhe o nome de «buckminsterfullereno» [2].

Um dia pus-me a imaginar alternativas ao diamante e à grafite. Porquê? Por um lado, era divertido; por outro, as pessoas têm tentado comprimir elementos que não são metais, tentando torná-los metálicos. Quando se aplica uma pressão de um megabar, ou à volta



disso, a qualquer coisa, os átomos são forçados a aproximar-se tanto que as suas nuvens electrónicas se sobrepõem e o material torna-se metálico. Alguns amigos meus em Cornell fazem isto por rotina - usando uma célula de diamante! Xénon, iodo, oxigénio tornam-se metálicos por este processo [3] e há uma polémica sobre se o hidrogénio também já foi transformado do mesmo modo.

O interessante no diamante e na grafite é que eles estão, por assim dizer, cheios de nada. Não são nada densos; uma estrutura compacta, como a de um metal típico, seria muito mais densa. Claro que há uma boa razão para a densidade das formas alotrópicas de carbono conhecidas ser baixa: os átomos de carbono formam ligações e ganha-se muita energia se essas ligações se formarem direccionalmente, trigonal ou tetraedricamente. O carbono, com os seus quatro electrões de valência, tem mais que fazer do que desperdiçar as suas ligações por 12 ou 14 primeiros vizinhos, como seria obrigado a fazer numa estrutura compacta.

Será que poderia haver redes de carbono enchendo o espaço mais densamente que o diamante ou a grafite e formando, no entanto, ligações segundo direcções tetraédricas ou trigonais? Se uma tal estrutura puder, em princípio, existir, a aplicação de pressão a um dos alotropos conhecidos poderá ser uma maneira de a produzir. Para resumir uma longa história, foram já concebidas mui-

tas estruturas tridimensionais hipotéticas [4]. Mas ainda não encontramos uma mais densa que o diamante.

Peter Bird e eu imaginámos uma forma alotrópica de densidade intermédia entre o diamante e a grafite e que é muito especial. Enche o espaço com átomos de carbono perfeitamente trigonais. No calão da nossa actividade, diz-se que estes formam cadeias de poliacetileno, agulhas de conjugação, correndo em duas direcções, sem nenhuma conjugação na terceira.



A coisa mais notável acerca desta estrutura, algo que emergiu dos cálculos de Tim Hughbanks, é que devia ser metálica — tal como é, sem nenhuma pressão aplicada [5].

Aqui está uma previsão duma forma alotrópica de carbono. Se alguém soubesse como a fazer!

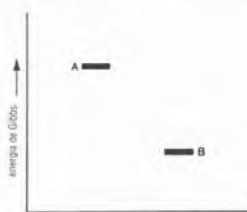
Partindo das divagações estruturais para assuntos de estabilidade, os cálculos de pouca confiança à nossa disposição indicam que a nossa substância hipotética é *instável* relativamente à grafite por uns imensos 0,7 electrões volt por átomo de carbono, ou 17 kilocalorias por mole de carbono. Foi isto que levou o meu amigo físico a dizer, «Porquê preocuparmo-nos com esta substância?» Mas este grau de instabilidade não me preocupou nada.

Porquê as diferentes reacções? Porque as vulgares palavras «estável» e «instável» tinham significados diferentes para nós dois!

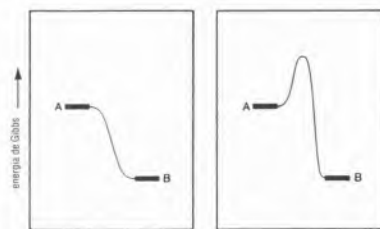
Para detectar a origem do nosso mal-entendido, deixem-me voltar atrás, a uma definição científica com que tanto eu como o meu amigo pudéssemos concordar. A estabilidade real tem a ver tanto com a Termodinâmica, a ciência das relações da energia e da entropia, como com a Cinética, a das velocidades de processos imaginados, pelos quais um sistema pode ser estabilizado ou destabilizado. Em Química distinguimos entre estabilidade termodinâmica e cinética. Suponhamos que temos duas moléculas, A e B, que têm a possibilidade de se transformar uma na outra:



A sua estabilidade termodinâmica relativa é medida por uma maravilhosa função chamada energia de Gibbs, que contém termos de entalpia (algo muito semelhante a energia para certas condições específicas) e entropia. A direcção natural espontânea, em que se move a matéria é para menor entalpia e maior entropia, que significa, por sua vez, maior desordem. Uma molécula que tem menor energia de Gibbs é mais estável e uma com maior energia transformar-se-á numa de menor energia. Para ser mais específico: se acontecer que B tenha a menor energia, então a reacção espontânea será  $A \rightarrow B$ . Podemos representar isto num gráfico em que o eixo vertical é a energia de Gibbs.



Mas a vida não é tão simples. A Termodinâmica diz o que deve acontecer, mas não a que velocidade *vai* acontecer. Ir da molécula A (sei lá, o meu carbono metálico hipotético) à molécula B (a grafite) não é nenhum passeio molecular descansado. Tem que se partir muitas ligações e voltar a formá-las. Antes que a pobre A saiba de toda a felicidade à sua espera naqueles adoráveis anéis de B, tem que sofrer uma grande dose de indignidade electrónica na forma de ligações quebradas. Resiste. Em geral, as moléculas opõem barreiras à sua transformação. A situação típica não é a representada à esquerda, mas sim a da direita.



Há uma colina no caminho. É como o livro que quer cair devido à força da gravidade, mas tem uma prateleira por baixo. Podemos dizer que A é metastável, ou que A é um mínimo local numa superfície de potencial. De repente não é uma questão de cair, mas sim de trepar montanhas!

Será que a reacção pode ocorrer apesar de tudo? Sim, se se esperar o tempo suficiente. Depende do tamanho da

colina e da temperatura. As moléculas não estão paradas. Tanto num gás como em solução, elas estão aos saltos a grande velocidade, sacudidas aleatoriamente por colisões com outras  $10^{20}$  moléculas tipicamente existentes num balão. É um salão de dança apinhado. Algumas das moléculas adquirem suficiente energia por colisão (é aqui que aparece a temperatura, porque quanto maior foi a temperatura, mais depressa as moléculas se movem) para passar sobre a colina. Outras não. Se a colina for maior que cerca de 30 kilocalorias por mole, A continua a ser A, à temperatura ambiente. A menos que se espere mil anos, porque só então se poderá começar a ver um pouquinho de B.

Um químico diria que A é termodinamicamente instável e cineticamente estável, enquanto um físico poderia chamar a A metastável. Estes conceitos são bastante familiares para químicos e físicos. Então qual é o problema? A dificuldade é que o nosso discurso do dia-a-dia é necessariamente coloquial. Dizemos «estável» e não «termodinâmica e/ou cineticamente estável». Alguns podem rotular a caracterização coloquial de descuidada e dizem que deve ser mais precisa. Eu acho que não seríamos humanos (e portanto não teríamos o potencial de fazer grande ciência) se não fôssemos muitas vezes imprecisos neste aspecto.

Mas agora vem o ponto crucial da questão. Dentro da palavra «estável» está a história do que somos e do que fizemos. Quando um químico diz «estável», acho que ele ou ela quer dizer 90% cineticamente e 10% termodinamicamente. Mas um físico, pondo-me a adivinhar ao acaso, quer dizer (não no sentido de escolha racional, mas inconscientemente) quase o oposto: 90% termodinamicamente, 10% cineticamente.

Desde os primórdios da vida química de cada um que se evidencia a importância da estabilidade cinética e a relativa pouca importância da estabilidade termodinâmica. Todas as moléculas orgânicas são termodinamicamente instáveis relativamente a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  em presença de ar (uma situação típica, tanto no laboratório como na vida real). Pense-se no metano ( $\text{CH}_4$ , gás natural), a essência da estabilidade, tendo sobrevivido intacto, sob a terra durante milhares de anos. De todas as vezes que se acende o fogão, demonstra-se a instabilidade termodinâmica do metano. Mas é preciso a complicada reacção autocatalítica desencadeada por um fósforo, para pegar naquelas moléculas de  $\text{CH}_4$

e  $O_2$  e fazê-las passar por cima da colina, dando luz e calor ao longo do percurso. Fora isto, o metano é estável como uma rocha. Falando de rochas, a moderna poluição do ar mostra que elas não são particularmente estáveis em face de ácidos fortes.

Uma maneira divertida de definir química preparativa, o fabrico de moléculas que está no centro intelectual e económico da Química, é que é uma derrota local da entropia, através da construção de moléculas complicadas termodinamicamente instáveis. Em química, uma molécula sob grande tensão, ou desfavorecida termodinamicamente, por outra razão, de 1 electrão volt por molécula relativamente a outra, não é motivo para lavar daí as mãos. É um desafio a cumprir, engenhosamente.

A estabilidade termodinâmica está mais enraizada no espírito do físico, por uma série de razões. Primeiro, um curso típico de Física elementar concentra-se na Mecânica, na Dinâmica, no Electromagnetismo, na ausência de obstáculos ou barreiras. O movimento na presença de barreiras é demasiado difícil para resolver explicitamente, portanto não se fala desses problemas. Nunca ninguém pôs uma prateleira de permeabilidade variável sob um peso

em queda numa disciplina de Física I. Penetração de barreiras é assunto que se encontra pela primeira vez em cursos de Mecânica Quântica.

Em segundo lugar, ao pensarem em transformações da matéria, os físicos começam quase sempre com movimentos regidos por forças centrais, massas ou cargas movendo-se sem ganhos nem valências direccionais. Ao entrar no estudo da matéria, tendo como ponto de partida os gases ou os metais de estrutura compacta, encontram-se poucos processos activados, só colisões, ou bolas escorregando sem atrito atrás de bolas, para encontrar o ponto termodinamicamente mais estável. Atrito, barreiras e a evolução no tempo dos sistemas reais são, no fim de contas, tão importantes para os físicos como são para os químicos. Mas o equilíbrio subtil de conceitos que controla a linguagem coloquial da Ciência é fixado na infância científica. As primeiras experiências marcam; é por isso que as palavras «estável» e «instável» têm significados diferentes para químicos e físicos [6].

Entretanto, a nossa forma alotrópica de carbono metálico está à espera de ser sintetizada. Acho que vai ser muito

muito estável — desculpem, duradoira — quando foi feita. Se for feita.

\* Tradução de «Unstable», American Scientist **75** (1987) 619, por M.J.C., com a autorização do autor e do editor.

\*\* R. Hoffmann é Professor de Química na Universidade de Cornell, Nova Iorque, EUA

#### REFERÊNCIAS

1. J. Donohue *The Structure of the Elements*, Wiley, 1974.
2. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley *Nature*, **318** (1985) 162.
3. Xenon: D. A. Nelson e A. L. Ruoff *Phys. Rev. Lett.* **42** (1979) 383.  
Iodo: A. S. Balchan e H. G. Drickamer *J. Chem. Phys.* **34** (1961) 1948. Ver também K. Syassen, K. Takemura, H. Tups e A. Otto em *Physics of Solids under High Pressure*, Eds. J. S. Schilling e R. N. Shelton, p. 125, North Holland, 1986.  
oxigénio: S. Desgreniers, Y. K. Vohra e A. L. Ruoff, comunicação pessoal.
4. I. V. Stankevich, M. V. Nikerov e D. A. Bochvar *Russ. Chem. Rev.* **53** (1984) 640.
5. R. Hoffmann, T. Hughbanks, M. Kertesz e P. H. Bird *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4831.
6. Para algumas observações fascinantes sobre a linguagem física ver C. F. von Weizsäcker *Die Einheit der Natur*, p. 61, DTV, Munique, 1974.

# "ASIA"

## UM PODEROSO

## ANALISADOR

## FIA

## MEDIÇÃO SIMULTÂNEA

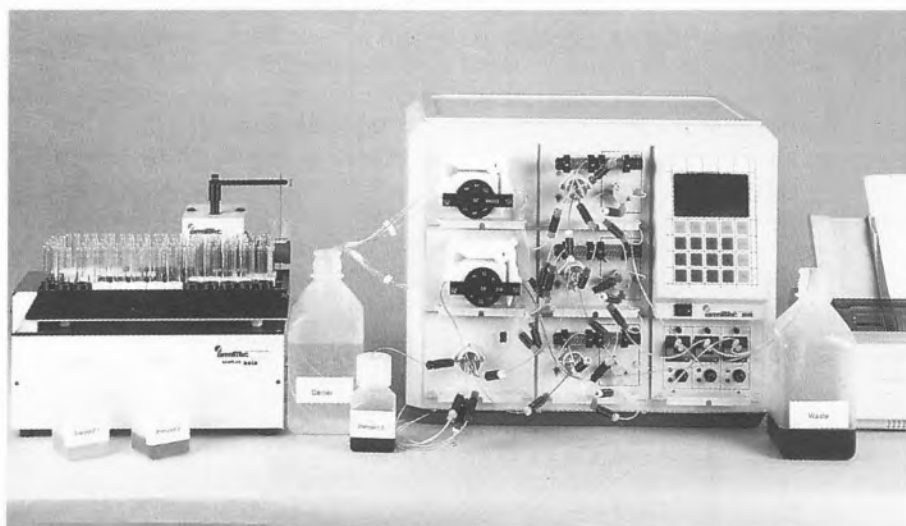
## DE ATÉ 3 PARÂMETROS,

## A 80 AMOSTRAS/HORA



ISMATEC

Labor- und Analytik-Technologie



labNORMA

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

# “On the Rocks”

CLEMENTINA TEIXEIRA, ANTONIETA SANTANA E CONCEIÇÃO MESQUITA<sup>1</sup>

## INTRODUÇÃO

Se o leitor pensa que lhe vamos dar a receita de um novo cocktail engana-se: vamos sim proporcionar-lhe um aperitivo atractivo para o ensino da Química básica e não só, quicá um novo passatempo que pode partilhar com os seus filhos e amigos. A ideia é simples e de resultados rápidos: trata-se de recristalizar sobre pedras e outros materiais tais como conchas, arame, redes metálicas e vidro, produtos químicos de cores diversas, capazes de desenvolver cristais com relativa facilidade. Apenas se ensaiaram sais iónicos de metais de transição solúveis em água. Tenciona-se, porém, numa fase posterior, estender este trabalho a compostos orgânicos e complexos de metais de transição, empregando outros solventes e técnicas mais sofisticadas.

O impacto deste método foi enorme quando testado a diversos níveis, desde a criancinha de tenra idade, até ao colega Professor Universitário, passando pelo aluno do 1º ano de Química Geral da Universidade para quem, invariavelmente, a Química é um fardo demasiado pesado de transportar. Hoje em dia as rochas ornamentais estão na moda e a ocupação de tempos livres com “hobbies” diversos também. É comum num passeio à montanha ou à praia, adultos e crianças ocuparem-se frequentemente na recolha de conchas e pedras que ficam como recordações disto e daquilo. Estas são, na nossa opinião, as causas próximas para que esta ideia tenha ampla aceitação. Os mais pacientes e amantes do perfeccionismo, terão aqui a oportunidade de aperfeiçoar as receitas que abaixo se descrevem, na tentativa de obter cristais ainda maiores, de substâncias com cores mais exóticas ou mais difíceis de cristalizar. Para aqueles que nele pensam com um cifrão em cada olho uma advertência que, na realidade, é geral: o método obriga a manusear compostos tóxicos em elevadas concentrações. Uma exposição prolongada e a execução destes trabalhos em locais inadequados para o efeito pode causar sérios danos de saúde, provocando alergias, dermatites e conjuntivites, para não falar em envenenamentos! Siga portanto à risca os conselhos que aqui se dão para evitar situações desagradáveis e

prefira um laboratório para local de execução deste trabalho.

Para finalizar, não pretendemos reivindicar a originalidade do método: na realidade ele é usado com fins lucrativos na Sicília, ou seja, para explorar os turistas visitantes do vulcão Etna que, inadvertidamente, ou por falta de conhecimentos em Química, confundem pedaços de magma ornamentado com cristais de sulfato de cobre com rochas verdadeiras. Apenas pretendemos, como pessoas que se interessam pelo ensino, divulgar a Química de uma forma atractiva e menos penosa na sua aprendizagem.

## OS COMPOSTOS E AS PEDRAS, O QUE ESCOLHER?

Os processos de crescimento de cristais são objecto de contínua pesquisa, como o comprovam as inúmeras publicações sobre o assunto [1,2]. Este método, ou seja, a recristalização sobre pedras e outros materiais, permite obter cristais bem desenvolvidos de forma rápida, simples e atractiva em apenas algumas horas, com material corrente de laboratório, por simples arrefecimento de soluções saturadas. Os cristais podem, em alguns casos, atingir dimensões consideráveis (dois a três centímetros). Este processo poderá ainda permitir obter cristais de maiores dimensões por optimização das condições de arrefecimento e concentrações utilizadas para cada tipo de rocha. As pedras deverão ser **rugosas e de superfície irregular** para estimular a cristalização, proporcionando assim, sobre a sua superfície, grande número de núcleos para crescimento de cristais. Mármore sem polimento, calcário comum de calcetar as ruas, granito, cimento, basalto e em especial lava consolidada, foram os materiais ensaiados. Poder-se-á também utilizar pedra-pomes, que deverá ser fixada com cola no fundo do cristalizador, evitando que venha para a superfície, devido à sua baixa densidade. Tal como já se indicou, também se pode utilizar como suporte fragmentos, tubos ou varetas de vidro, arames e rede de metal.

Foram testados os seguintes compostos, todos solúveis em água e suas misturas:

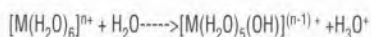
- 1 -  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (azul) ou  $\text{CuSO}_4$  anidro\*;
  - 2 -  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (verde)\*\*;
  - 3 -  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (azul escuro esverdeado)\*\*;
  - 4 -  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (rosa avermelhado);
  - 5 -  $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (azul claro);
  - 6 -  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (verde), **Figura a)**;
  - 7 -  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (rosa avermelhado), **Figura b)**;
  - 8 -  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (vermelho), **Figura c)**;
  - 9 -  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (amarelo)\*\*. Alúmens de fórmula geral  $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
  - 10 - alúmen de potássio,  $\text{M}^{\text{I}}=\text{K}$ ,  $\text{M}^{\text{III}}=\text{Al}$  (incolor), **Figura d)**;
  - 11 - alúmen de ferro,  $\text{M}^{\text{I}}=\text{NH}_4^+$ ,  $\text{M}^{\text{III}}=\text{Fe}$  (amarelo pálido)\*\* , **Figura e)**;
  - 12 - alúmen de crómio,  $\text{M}^{\text{I}}=\text{K}$ ,  $\text{M}^{\text{III}}=\text{Cr}$ , (vermelho escuro quase preto)\*;
- Misturas de sais:
- 13 - 1 e 2 (todos os tons de mistura do azul e do verde)\*\*;
  - 14 - 1 e 10 (ténue cor de azul);
  - 15 - 1 e 11 (verde)\*\*;
  - 16 - 10 e 12 (cor de ametista), **Figura f)**;
  - 17 - 2 e 11 (verde)\*\*;
  - 18 - 1, 10 e 12;
  - 19 - 1, 2 e 12\*.

\*eflorescente;

\*\* muito eflorescente

Para as soluções mistas contendo mais do que um metal, verificou-se que, em alguns casos, os compostos ensaiados podem formar soluções sólidas, dependendo da semelhança dos respectivos sistemas de cristalização. O caso mais espectacular é o das misturas de alumínio de cromo e de potássio (16), em quaisquer proporções, com cristais bem desenvolvidos, dado que possuem o mesmo sistema de cristalização, o cúbico. No caso da mistura 14, os sistemas já são diferentes e a solubilidade do sulfato de cobre (sistema triclinico) no alumínio de potássio é baixa, como se conclui pela tênue cor azul dos cristais obtidos, com dimensões apreciáveis e cristalizando de forma idêntica à do alumínio de potássio. A mistura de três componentes (18), ou seja, os alumínio de cromo, potássio e o sulfato de cobre, apresenta uma mistura de dois tipos de cristais: pequenos de cor levemente azul, e grandes, cor de ametista, demonstrando a dita preferência por sistemas de cristalização semelhantes. Outro exemplo é o das misturas 13, sulfatos de cobre e de níquel: formam soluções sólidas com cristais bem desenvolvidos, com um sistema de cristalização completamente diferente do do níquel. Nas misturas destes dois sulfatos com o alumínio de cromo (mistura 19), verificou-se, por observação ao microscópio, que apenas se formam cristais pouco desenvolvidos de cor verde (níquel e cobre) e que o cromo cristaliza à parte. Também é de realçar que, aparentemente, e pelo tamanho dos cristais obtidos, a solubilidade dos sulfatos de cobre e de níquel em alumínio de ferro é muito maior do que em alumínio de potássio, misturas 15 e 17, respectivamente. Estas misturas ou/ soluções, reflectem as propriedades dos seus componentes: por exemplo, todas as composições de sulfato de níquel são eflorescentes, embora menos do que o sal puro. É comum, aliás, a composição deste sal vir indicada como  $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , frisando bem este carácter.

Ao fazer soluções aquosas destes sais, formam-se os catiões hidratados  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$  que, como se sabe, são ácidos de Brønsted, sofrendo a protólise



e reagindo fortemente com alguns tipos de rocha, em especial com aquelas que

contêm carbonatos e silicatos, de carácter básico. Observa-se então a libertação de gás ( $\text{CO}_2$ ) que, em alguns casos, é espectacular, quando se sobrepõe à libertação de ar em rochas porosas. Tor-na-se então necessário reforçar a receita utilizada para observar a cristalização rápida. Os exemplos mais ilustrativos são as reacções do alumínio de ferro com mármore e conchas, que ficam de cor amarelo-laranja, provavelmente devido à formação de espécies  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$  e outros hidróxidos. Também o alumínio de cromo, ao reagir fortemente com carbonatos e cimento apresenta decomposição, formando um sal microcristalino verde, e só por adição de mais composto é que se consegue a sua cristalização.

#### DESCRIÇÃO DO MÉTODO DE EXECUÇÃO

As preparações devem ser feitas utilizando obrigatoriamente bata, óculos de segurança e luvas e de preferência numa hotte ou local bem ventilado. Nunca esfregue os olhos ou a pele, pois pode provocar o aparecimento de alergias.

Os materiais de suporte devem ser lavados previamente e se necessário mergulhados em soluções diluídas de ácido clorídrico (1:10), para remover terra, musgo, ferrugem, etc.. Utilize uma escova, se necessário.

A receita mágica que funciona para quase todos os casos é de **100 g de sal para 200 ml de solução**: após pesagem, o sal é dissolvido em água destilada, a ferver, até prefazer um volume total aproximado de 200 ml. Agitar vigorosamente com uma vareta de vidro e aquecer moderadamente até dissolução completa. **Não utilize recipientes ou material metálico** pois poderá desencadear reacções de oxidação-redução e outras, contaminando as soluções. Introduza as pedras nesse mesmo recipiente, ou verta a solução para cristalizadores (ou outros recipientes) onde previamente colocou as pedras. Se trabalhar com vários tipos de pedra, separe-os por vários cristalizadores ou recipientes. Obterá melhores resultados se utilizar um balão de boca largo, em Pyrex, pois a forma do recipiente irá diminuir a velocidade de evaporação (condensação nas paredes). Para a retardar poderá também cobrir o

recipiente com papel de filtro perfurado. Para obter cristais de grandes dimensões, coloque o recipiente dentro de outro de maior capacidade com água quente e introduza este conjunto numa caixa de esferovite em local onde a temperatura oscile pouco. Deixe arrefecer o mais lentamente possível até à temperatura ambiente e introduza depois o conjunto no frigorífico, baixando gradualmente a sua temperatura, mas sempre acima de 0° C. Quanto mais tempo esperar, maiores dimensões atingirão os cristais. Para preparações rápidas pode dispensar o frigorífico e a caixa de esferovite. Mal se atinja a temperatura ambiente (25°C) serão já visíveis os cristais. Retire-os com uma pinça, separando aqueles que se tenham aglutinado. Deixe-os secar ao ar, em cima de papel de filtro, durante um dia. Não utilize calor ou secadores, pois a grande maioria destes compostos são eflorescentes, perdendo rapidamente a água de cristalização. Depois de secos deve aplicar uma camada de verniz celulósico ou simples verniz transparente para unhas, que ajudará a fixação dos cristais e retardará a sua decomposição. Lembre-se de que os cristais são solúveis em água e evite locais húmidos para os conservar. As águas mães desta preparação poderão ser utilizadas mais do que uma vez, mas os cristais de "segundas águas" não serão tão perfeitos e brilhantes. Também a pureza do sal utilizado irá repercutir-se na qualidade dos cristais obtidos. Filtre sempre à trompa a solução a reciclar ou pelo menos decante-a de resíduos resultantes da reacção com a rocha. Para acelerar a secagem pode lavar os cristais com etanol, acetona e éter etílico, mas ensaie primeiro a sua solubilidade nestes compostos.

Para os ensaios com metais, latão, arame zincado, redes metálicas, irão ocorrer reacções de oxidação-redução: por exemplo o sulfato de cobre com arame de zinco irá reduzir-se a cobre(I) e a cobre metálico, a solução mudará de cor para verde, poderá ocorrer a precipitação de hidróxidos ou sais de zinco (esbranquiçados) e será visível a libertação de hidrogénio. Estes processos irão competir com o processo de cristalização e para conseguir os efeitos desejados deverá usar soluções mais concentradas.

Caso esteja interessado em aumentar o tamanho dos cristais obtidos,

poderá consegui-lo adicionando pequenas porções da solução inicial ao recipiente contendo as pedras, para compensar as perdas por evaporação. Não faça as adições a temperaturas elevadas pois poderá provocar a dissolução dos cristais já formados. Poderá prolongar este processo de crescimento durante meses como se descreve na ref.2, utilizando a rocha com cristais como "semente" em vez da conhecida técnica do fio. Tal como aí vem descrito é muito importante evitar oscilações do recipiente.

Esta receita genérica foi experimentada num laboratório durante o Inverno, em que a temperatura ambiente chega a atingir os três graus durante a noite. Poderá ter que ajustar estas receitas para a temperatura do seu local de trabalho. O emprego de soluções menos concentradas poderá levar ao aparecimento de cristais de maiores dimensões em menor número e poderá levar a efeitos especiais nos casos em que há reacções: tal é o caso do sulfato de níquel e do sulfato de cobre e amónio hidratados, em que a rocha fica coberta de pequenos microcristais adquirindo um aspecto aveludado, (a composição destes microcristais não foi determinada).

#### OS DETALHES DO MÉTODO

A receita genérica vem indicada no parágrafo anterior, com excepção da mistura **15** (100 g de **1** e 75 g de **11**) e da mistura **17** (100 g de **2** e 65 g de **11**). No entanto, para algumas das alíneas obtiveram-se cristais maiores com soluções mais diluídas (massa para 200 ml de solução):

**1** - 90 g; **3** - 20 g; **6** - 50 g; **10** - 40 g; **11** - 70 g; **12** - 65 g; **16** - 40 g de **10** e 20 g de **12**.

Os sulfatos duplos de amónio e  $M^{II}$  ( $M=Cu, Ni$  e  $Co$ ) foram preparados por precipitação de uma solução (200 ml) contendo as quantidades estequiométricas do sulfato do metal e de sulfato de amónio (0.22, 0.10 e 0.11 moles para o  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ,  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  e  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$  respectivamente).

#### AS EXPERIÊNCIAS FALHADAS

Se tenciona explorar mais compostos, verifique primeiro se se encon-

tram comercializados e quais as suas propriedades [3]. Evite os que são deliquescentes, tais como os nitratos de cobre, níquel, cobalto(II), o cloreto e o sulfato de cobalto(II), etc., pois mesmo que cristalizem bem, não os poderá preservar. O mesmo é extensivo a compostos sensíveis à luz ou facilmente oxidáveis como o sã, por exemplo, os sais de ferro(II). Quanto à preservação dos que aqui foram apresentados, para além do que acima se disse, poderá recuperar alguns dos cristais eflorescentes se os mergulhar de novo numa solução saturada por algumas horas. A longo prazo os que oferecem mais garantias são o alúmen de potássio e o sulfato de cobre.

Com as experiências "falhadas", ou seja, com as pedras em que apenas obteve microcristais, poderá ainda obter jardins químicos [4] espectaculares com os cristais de silicatos crescendo sobre as pedras: para isso mergulhe as pedras com os microcristais numa solução de silicato de sódio a 40% (p/p) num recipiente de vidro de forma alta e deixe-o em repouso. Poderá ainda adicionar outros sais hidratados ao conjunto, tais como nitratos, cloretos, acetatos dos metais acima indicados e também de ferro (II), (III) e de manganês(II).

#### UMA PROPOSTA DE ENSINO

Com este método o professor poderá introduzir uma grande diversidade de conceitos básicos, para além das técnicas elementares envolvidas numa recristalização, ou seja, pesagem, dissolução, filtração à trompa, lavagem de precipitados e secagem. A lista de conceitos é demasiado vasta para que possamos dar-lhe uma orientação específica, a qual irá depender, com é óbvio, do grau de preparação dos alunos. Limitamo-nos, assim, a fazer uma listagem tão completa quanto possível desses conceitos, deixando ao leitor o cuidado da sua escolha:

— misturas, soluções e processos para exprimir concentrações;

— solubilidade em água de compostos iónicos, forças intermoleculares, variação da solubilidade com a temperatura, dissoluções endotérmicas e exotérmicas;

— soluções saturadas, produtos de solubilidade, reacções de precipitação;

— compostos anidros e hidratados, água de cristalização, substâncias higroscópicas, deliquescentes e eflorescentes;

— reacções de ácido-base, a noção e medição de pH, o ataque de carbonatos em meio ácido;

— noção de composto de coordenação, aquocomplexos e o seu carácter ácido; a origem da cor de complexos de metais de transição;

— reacções de oxidação-redução, oxidantes e redutores.

Poderá ainda introduzir os princípios básicos da famosa "marcha de análise", utilizando as misturas de sais acima descritas, para identificação dos catiões metálicos envolvidos, como por exemplo, a reacção do aluminon com o alumínio(III), a reacção do níquel(II) com a dimetilgloxima, a reacção do cobre(II) com o iodeto de potássio, etc..

#### AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Universidade dos Açores, Departamento de Ciências Agrárias, o envio de pedras vulcânicas e ao Instituto Superior Técnico, Departamento de Química, o financiamento deste trabalho. Ao Eng<sup>o</sup> F. Marques Dias, do Centro de Electro-dinâmica do Complexo Interdisciplinar I, agradecemos a execução das fotografias.

<sup>1</sup>Dep. de Eng. Química,  
Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco  
Pais 1096 Lisboa Codex

#### BIBLIOGRAFIA

1. A. Holden, P. Singer, *Crystal and Crystal Growing*, Doubleday Anchor Books, New York, 1960, p 93-104.
2. L. Mullin, *Chemistry Experiments for Children*, Dover Publications, Inc., New York, 1968.
3. M. Windholz, S. Budavai, R.S. Blumetti, E.S. Otterbein, ed. *The Merck Index*, 10th ed., Merck & Co. Inc., New York, 1983.
4. D. B. Phillips, *J.Chem. Educ.*, **65**, (1988) 453.

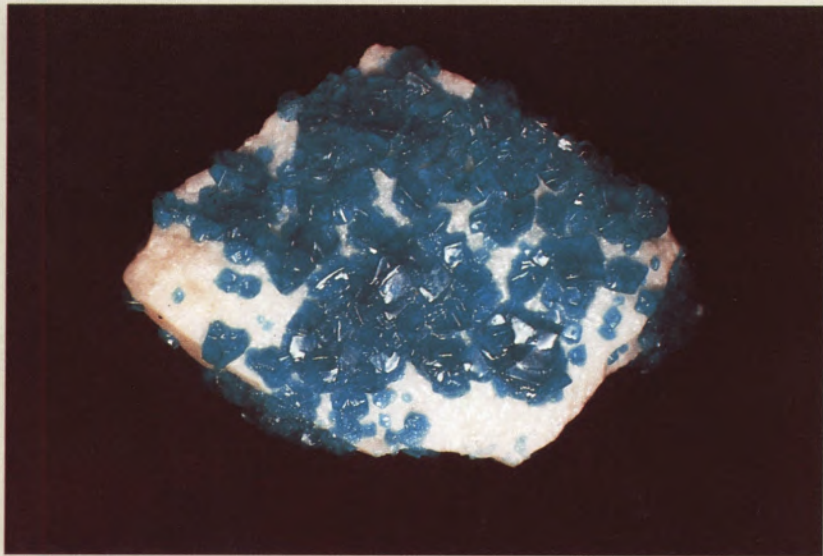


Figura a).  $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Figura b).  $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Figura c).  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$



Figura d). Alúmen de potássio  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$



Figura e). Alúmen de ferro  $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$



Figura f). Mistura de alúmens de potássio  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  e de crômio  $Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$



# Superior sensibilidade GC/MS para qualquer amostra.



**A nova PLACA-ELECTRÓNICA (WAVE-BOARD)  
aplicada no SATURN 3 introduz padrões que nenhum  
quadrupolo de bancada é capaz de igualar.**

De certeza que não estará interessado em comprar um novo GC/MS de bancada sem primeiro se inteirar da nova tecnologia da Placa Electrónica (WAVE-BOARD) usada no SATURN 3.

Esta proporciona a sensibilidade e selectividade que precisa mesmo quando das mais complexas aplicações. Peça-nos literatura e lista de referências.

**varian** 

Representantes:

EMÍLIO DE AZEVEDO  
CAMPOS & CA., LDA.

NO PORTO  
Rua Senhora da Penha,  
110-114  
4450 Matosinhos  
Telef.: (02) 9531183  
Fax: (02) 9531430

EM LISBOA  
Rua Antero de Quental,  
17-1º / 1100 Lisboa  
Telef.: (01) 3520194  
Fax: (01) 353382

**ISO 9001**  
REGISTERED

# Quatro horas de Química

*Camilo Castelo Branco*

"Estudava eu Química na Academia do Porto<sup>1</sup>. De dois condiscípulos somente me recordo bem. Um era o melhor estudante; o outro, seria o pior do curso, se eu lá não estivesse.

O primeiro era Farmacêutico: chamava-se Amorim e Vasconcelos (...). O nosso lente, o

senhor Frei Joaquim de Santa Clara de Sousa Pinto, nunca teve o gosto de nos ouvir. (...) Fugíamos às recuadas, quando o nosso condiscípulo farmacêutico tinha absorvidas as atenções com a sua eloquência recamada de *protos*, de *deutos*, de *bis*, de *sesqui*, de *pilhas*, de *retortas*, e várias coisas com que os homens entretêm a vida para não morrerem de tédio.

(.....)

O meu ponto era o *Kermes mineral*<sup>2</sup> e não sei que mais. (...) Ao anoitecer, ainda eu não sabia a que página do livro estava a matéria do ponto. Deliberei às nove horas da noite não fazer acto, e fui ouvir a música à porta do quartel-general.

Estava eu embevecido na ária da Norma, quando senti no ombro pousar-se-me amigável mão.

- O senhor por aqui?! perguntou-me alguém.

Voltei-me e vi o meu sábio condiscípulo Amorim e Vasconcelos, o estudante premiado, que, naquele tempo, devia orçar pelos seus trinta anos, e já era administrador da botica do Hospital da Trindade, se bem me lembro.

- Por aqui em vésperas de ponto?! tornou ele.

- É verdade...

- Já estudou?

- Nada.

- Então?!

- Não vou fazer acto.

- Porque não sabe o ponto?

- Justamente.

- Venha comigo, que eu ensino-lho. Venha, que é uma desgraça perder um ano!

E levou-me pelo braço.

Escutei-o até às duas da madrugada.

Quando saí, sabia o ponto, sabia os rudimentos da Química, sabia a história e a filo-

## ÉLÉMENTS DE CHIMIE,

PAR

**M. ORFILA,**

Doyen et professeur de la Faculté de Médecine de Paris, membre du Conseil royal de l'Instruction publique, du Conseil général du département de la Seine, du Conseil municipal de la ville de Paris, du Conseil général des hospices, du Conseil académique, du Conseil de salubrité; commandeur de la Légion d'Honneur; médecin consultant de S. M. le Roi des Français; membre de l'Académie royale de Médecine, membre correspondant de l'Institut, de la Société médicale d'émulation, de chimie médicale; de l'Université de Dublin, de Philadelphie, de Hanau, des Académies de Madrid, de Berlin, de Barcelone, de Marise, des Illes Baléares, de Liouerne, etc; président de l'Association des médecins de Paris.

SEPTIÈME ÉDITION, REVUE ET CORRIGÉE.

TOME PREMIER.

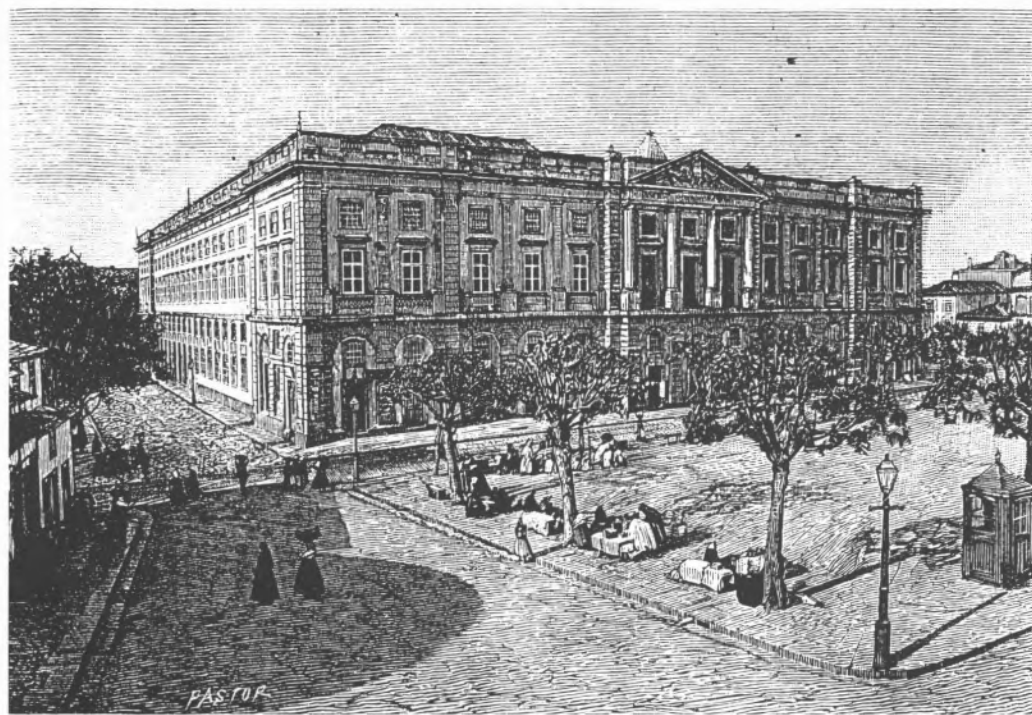
PARIS,

FORTIN, MASSON ET C<sup>o</sup>, LIBRAIRES.

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 1.

1845.

Frontispício da 7ª. edição dos *"Éléments de Chimie"* de Orfila, publicada no ano em que Camilo se matricula em Química. O compêndio por onde o romancista deveria ter estudado *"era o Lassaigue, que alguns condiscípulos generosos me emprestavam à porta da Academia, quando se avistava o lente, um ex-frade, Santa Clara, contemporâneo de Orfila, Berzelius e Liebig. Por que mãos sagradas andava então a química portuguesa!"* (in "O General Carlos Ribeiro").



ACADEMIA POLYTECHNICA DO PORTO  
(Segundo uma photographia moderna)

Academia Politécnica do Porto. Fundada em 1837, em simultâneo com a Escola Politécnica de Lisboa. Foi neste edifício que entre 1883 e 1907 funcionou o Laboratório Municipal de Química, dirigido por Ferreira da Silva. Pertence actualmente à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

sofia das ciências, conhecia Berzelius, Gay-Lussac, Orfila<sup>3</sup> e não sei quem mais.

(.....)

Soou a hora do acto. Já de antemão os condiscípulos me davam pêsames. (...) O senhor de Santa Clara estava na presidência com ar fúnebre. (...) Eu ia alegre com a minha ciência e três cálices de licor de canela.

Que acto eu fiz! Desenruguiei a frente do lente, enchi de júbilo os arguentes, espantei os condiscípulos e fui aprovado *nemine discrepante*<sup>4</sup>. (...) Amorim abraçara-me (...).

Radiava de alegria o bom homem. (...) Criara-me a reputação em quatro horas, com a sua linguagem tersa, clara, insinuante e amena como devera ser o método de quem ensinasse química a senhoras. (...) Amorim era doutíssimo na sua especialidade, e, sem favor, o primeiro químico experimental do

Porto. (...). Devo à sua memória esta notícia em paga de me ele ajudar a fingir uma vez que eu sabia química."

"O meu condiscípulo",  
in "Cavar em Ruínas", 1867.

<sup>1</sup> Em 1843-44, entre os 18 e os 19 anos.

<sup>2</sup> Ou quermes mineral, oxissulfureto de antimónio,  $Sb_2S_2O$ , usado à época como medicamento expectorante, de cor vermelha semelhante à do corante quermes, obtido de insectos com o mesmo nome.

<sup>3</sup> M. Orfila (1787-1853). Químico espanhol. Deão da Faculdade de Medicina de Paris. É considerado o fundador da toxicologia moderna. Autor de uns "Éléments de Chimie" que tiveram sucessivas edições.

<sup>4</sup> Por unanimidade.

# DIDÁCTICA

EDITORA

*50<sup>o</sup> aniversário*


---

## QUÍMICA 8.<sup>o</sup> Ano

LUÍS SILVA  
JORGE VALADARES  
VÍTOR TEODORO  
CARLOS FIOLEAIS

## QUÍMICA 10.<sup>o</sup> Ano

VÍTOR TEODORO  
ANTÓNIO MANUEL  
NUNES DOS SANTOS



Novos  
programas

BREVEMENTE RECEBERÁ OS  
SEUS EXEMPLARES OFERTA





### Micro-ondas para Digestão de Amostras

Com o novo sistema MW500 da Merck, a digestão de uma amostra pode ser levada a cabo em menos de 1 minuto.

Esta económica unidade de digestão processa a amostra num sistema fechado e a uma temperatura tal que metais complexantes, P total e N total podem ser facilmente analisados.

Durante o processo de análise o trabalho laboratorial é simplificado pois a partir de uma única digestão podem ser determinados vários parâmetros (Cu, Ni, Cr, Zn, N total e P total).



### Análise de Hidrocarbonetos Aromáticos Polinucleares (HPA)

A nova coluna de HPLC LiChrospher PAH pode ser utilizada para a separação de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares existentes em diversos tipos de matrizes. A LiChrospher PAH consiste numa sílica-gel com uma modificação especial de fase reversa, particularmente adequada para uma separação de elevada selectividade e resolução permitindo a determinação de 18 PAH's (16 de acordo com EPA 610 mais benzo[a]pireno e perileno) à temperatura ambiente.

Embora mantendo as suas propriedades selectivas, o cartucho LiChrospher PAH pode ser protegido contra contaminações pelo uso de uma pré-coluna LiChroCART 4-4.



### Desenvolvimento Automático em Cromatografia de Camada Fina (DESAGA TLC-MAT)

A nova câmara de desenvolvimento automático da DESAGA assegura resultados e reproduzíveis na técnica de CCF ascendente com consumo de solvente extremamente reduzido e com grande simplicidade de operação. O desenvolvimento cromatográfico tem lugar numa câmara protegida da atmosfera e da luz, o que permite o acondicionamento da placa seca no vapor de saturação sem contacto com a fase móvel.

Um pequeno ventilador incorporado remove os vapores da fase móvel após o desenvolvimento cromatográfico. A altura da frente de solvente pode ser programada entre 2 e 18 cm em passos de 0,1 cm. Dispõe ainda de memória para armazenagem de 10 métodos de desenvolvimento.

Contacto:  
 MERCK Portuguesa, Lda.  
 Rua Alfredo da Silva, 3C - 1300 Lisboa  
 Tel. (01)3621434 - Fax (01)3621445



### Digestor Micro-ondas da SGT (Dissowave)

Nos últimos 20 anos as técnicas analíticas AA e ICP já reduziram drasticamente os tempos de análise. Contudo, as técnicas e o tempo de preparação de amostras, para eliminação de matrizes, não variaram significativamente, sendo praticamente as mes-

mas desde a décadas. Os reagentes (como por exemplo ácidos) para dissolver as amostras são adicionados em vasos abertos nas "hottes" o que aumenta o perigo de contaminação.

Determinadas amostras, como por exemplo cerâmicos, óleos e carvão, não podem ser dissolvidas nestas condições. Por esta razão a SGT introduziu uma solução efectiva - Dissowave - que é um sistema de dissolução e preparação de amostras. O desenho original destas unidades está baseado na aplicação da tecnologia de micro-ondas e reflecte a visão para o futuro da análise instrumental.



### FOX 2000- Nariz Electrónico Inteligente

A integração de múltiplos sensores de gases e inteligência artificial têm contribuído para uma nova tecnologia de máquinas de olfacto.

Tradicionalmente, a distinção entre diferentes odores e intensidades é feita recorrendo a painéis organolépticos para discriminar os odores, embora nalgumas situações o sentido humano do olfacto seja subjectivamente usado (no caso de bebidas: café e cerveja, ou na preparação de cosméticos). O sistema Fox 2000, possuindo sensores múltiplos, é útil para produzir "impressões digitais dos odores" de forma quantitativa.

### Espectrómetro FTIR (Paragon 1000)

O novo espectrómetro de FTIR da Perkin Elmer (Paragon 1000) esta desenhado para uso em controle de qualidade, laboratórios analíticos e de educação. Esta disponível como um sistema totalmente integrado de bancada ou com controle por PC usando software em ambiente Windows.

O interferómetro de alta estabilidade (Dynascan), de elevada fiabilidade, apresenta uma resolução melhor que 1 cm<sup>-1</sup>, estando toda a óptica protegida numa tampa selada e excicada. O Paragon 1000



inclui "Multilevel Data Validation" para validação dos resultados analíticos, autodiagnóstico, validação de cada varrimento e "Automatic Precision Validation" que verifica a exactidão do número de onda e a precisão de ordenadas com um filtro de transmissão. O software inclui uma rotina de comparação espectral (QA-Compare) optimizada para controle de qualidade, outra de pesquisa, uma rotina de análise quantitativa multi-componente e o "Method Learn" que desenvolve os procedimentos standard de operação.

Contacto:

ILC - Instrumentos de Laboratório e Científicos, Lda.  
Rua Dr. Álvaro de Castro, 77 - 1600 Lisboa  
Tel. (01)7962172 - Fax (01)7937035



**Novo Catálogo de Colunas Capilares CHROMPACK**

A CHROMOPACK editou recentemente um novo catálogo de 16 páginas a cores, incluído todo o seu programa de colunas capilares (que são mais de 300) e nas quais se incluem as novas colunas PLOT tipo Ultimetel. Estas colunas possuem uma elevada resolução para a análise de compostos gasosos e voláteis, são inquebráveis e oferecem graus de inerti-

cidade comparáveis às das colunas de sílica.

Solicite já a sua cópia deste catálogo.

Contacto:

ELNOR - Equipamentos Técnicos e de Laboratório, S.A.  
Rua de Camões, 835 - 4000 Porto  
Tels. (02) 550 25 05 ou (01) 80 54 45  
Fax (02) 550 28 31 ou (01) 80 59 48



**Bombas de Alto Vácuo Isentas de Óleo (VACUUBRAND)**

A VACUUBRAND acaba de resolver o problema do baixo vácuo final próprio das bombas de diafragma.

As novas bombas da serie *Roots* são de diafragma, portanto isentas de óleo e o seu preço é convidativo.

O pré-compressor incorporado assegura vácuos finais até  $7 \times 10^{-2}$  mbar associados a caudais de 6 a 18 m<sup>3</sup>/h. Assim, as tradicionais (e poluentes) bombas rotativas de óleo, os "traps" de arrefecimento e os filtros de óleo, pode dizer-se que têm os dias contados.

As unidades incluem separador de condensados para recuperação de solventes e as versões construídas com elementos em Teflon tornam estas bombas do que melhor existe no mercado para aplicações de alto vácuo na área da química, nomeadamente em destilações ou evaporações, microscopia electrónica e espectrometria de massa ou como pré-vácuo de bombas turbo moleculares.

**"ASIA" Analisador de Injecção de Fluxo**

Empregando a sua longa experiência no fabrico de bombas peristálticas e de componentes para cromatografia, bem como as aplicações que desenvolveu na



última década em robotica de laboratório, o fabricante suíço ISMATEC vem acrescentar importantes avanços às técnicas de análise por injeção de fluxo (FIA).

O analisador "ASIA" assegura a diluição, mistura e homogenização, termostatização e desgazificação ou difusão da amostra e reagentes, sem intervenção do operador com um desempenho inexcelável (a) processamento de 80 amostras/h; (b) medição em contínuo de 50 ou 100 amostras; (c) análise simultânea de 3 diferentes parâmetros.

As medições são efectuadas por detectores de fluxo contínuo, utilizando quer princípios fotométricos ou electroquímicos quer biosensores.

O interface incorporado e o software "ASIA" permitem a documentação de resultados e o seu processamento em computador.

O "ASIA" é um sistema modular com preços muito acetáveis, para a qual a ISMATEC desenvolveu, até ao momento, métodos de análise em 30 parâmetros químicos e bioquímicos, estando sempre aberta a cooperar no terreno com as necessidades do cliente.



**Fotómetro Espectral (LASA 10)**

A "DR LANGE" criou o novo fotómetro para análises de água, pré programado para a determinação de amónia, CQO/COD, fosfatos, azoto total, nitratos, nitritos e oxigénio, permitindo ainda leituras em absorbância, parâmetros particularmente úteis em ETAR.

O "LASA 10" é servido pela tecnologia "RBT" (Reference Beam Path Technology) que adopta um feixe de referência, evitando erros de leitura causados pelo envelhecimento da lâmpada e dos elementos fotosensíveis. O aparelho faz ainda zero automático e possui um sistema "sensor array", baseado na detecção simultânea de vários comprimentos de onda, que elimina interferências na amostra (ex. turvação), passíveis de causar erros de leitura.

Portátil, alimentado a pilhas ou corrente, o "LASA 10" memoriza os resultados para posterior impressão ou processamento em computador.

Contacto:  
LABNORMA, Lda.  
Rua Infanteria Dezasseis, 41 2º  
1200 Lisboa  
Tel. (01)692413/4 - Fax (01)656262

"TINET 1" - Especialmente desenvolvido para automação com amostradores automáticos. Capacidade para 4 titrinos com amostrador automático. Possibilidade de troca de métodos, dados de calibração e outras variáveis entre os vários titrinos. Registo de dados e transferência para "LIMS" através do "VESW".

"WORKCELL" - "multitasking e titulações simultâneas até um máximo de 4 titrinos.

Visualização das curvas de titulação em tempo real/Transferência para sistema "LIMS".

Contacto:  
SOQUÍMICA - Soc. Representações de Química, Lda.  
Rua Coronel Santos Pedroso, 15  
1500 Lisboa  
Tel. (01)7165160 - Fax (01)7165169

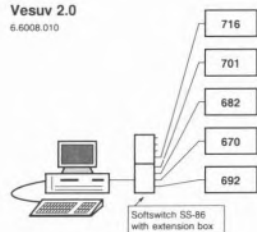
fluxos isentos de pulsação em toda a gama, melhorando a sensibilidade analítica com detectores sensíveis ao impulso e conferindo-lhe a possibilidade de desenvolver quaisquer métodos, utilizando tanto colunas microbore como analíticas.

Toda a operação é programada a partir do módulo de controle 600S e visualizada no painel LCD: Este módulo permite controlar directamente, a partir do seu teclado, bombas, injector automático e detectores.

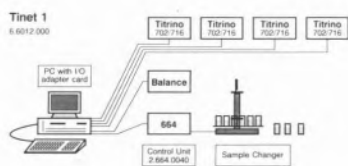
Todos os equipamentos da WATERS obedecem as normas ANSI e ISO 9000 sendo acompanhados de um certificado de validação.

Contacto:  
Labometer - Sociedade Técnica de Equipamento de Laboratório, Lda  
Rua Duque de Palmela, 30 1º F/G — 1200 Lisboa  
Tel. (01)3537284 - Fax (01)3525066

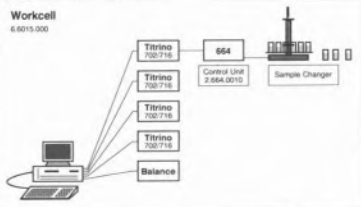
Vesuv 2.0  
6.6008.010



Tinet 1  
6.6012.000



Workcell  
6.6015.000



### Programas de Titulação para PC da METROHM

"VESUV" - Programa multipurpose para transferência, saída e arquivo de dados e resultados de titulação. Possibilidade de ligação de 8 aparelhos METROHM.



### Novo Sistema LC WATERS 616 Inovação nas bombas de HPLC

Na continuação do lançamento de novas unidades WATERS para HPLC surgem as bombas 616 as quais integram a mais avançada tecnologia nos domínios da fluídica, da electrónica e do software. Estas bombas são constituídas por dois módulos (o controlador digital 600S e o de bombagem, com bomba de dois pistões e lavagem de êmbolos) e podem ser operadas tanto em módulo isocrático como em gradientes, até um gradiente quaternário..

Outra característica destas bombas é o de permitirem fluxos desde 10 µl/min a 10 ml/min.

Estas bombas integram a tecnologia SILK da WATERS, o que permite debitar



### Nova Balança Analítica AND (Japão)

Algumas características desta série de balanças: (a) capacidades 60/120/210 g ± 0,1 mg; (b) adaptável às condições ambientais; (c) selecção do peso de calibração; (d) acumulador recarregável (10 horas); (e) detecção dos erros de utilização; (f) kit para determinação de densidades; (g) programa que permite a impressão de uma folha de resultados contendo: modelo da balança, nº de série, data/hora, local para assinatura do operador, etc.

Model HR-2200	
S/N	0123456
ID	1234567
Date	01/05/94
08:21:56 PM	
Calibrated	
	+ 000,0000
	+ 200,0000
Signature:	



**Novo Agitador de Laboratório IKA**

O novo agitador de hélice IKA com leitura digital apresenta as seguintes características: indicação do torque - N/cm, indicação de velocidade (rpm), possibilidade de controlo através de computador, saída analógica para registo simultâneo de velocidade e torque.

Contacto:  
 EN - Equipamentos de Análise e Ensaios, Lda  
 Rua do Real, 1210 A/B, Moreira Guarda  
 4470 Maia  
 Tel. (02)9486868/47 - Fax (02)9486132

**Titulação de Água Pelo Método Coulométrico de Karl-Fischer (AQUAPAL)**



Os novos aparelhos da AQUAPAL (modelos III e AG) proporcionam medidas rápidas e precisas na gama de 1ppm até 100%. Extremamente fácil de operar, o AQUAPAL III requer apenas a injeção da amostra no vaso de titulação selado e que se inicie a medida, que dura cerca de 20 s. O modelo AG difere apenas do modelo III, pelo facto de não possuir impressora incorporada. Ambos são instrumentos ideais para a determinação da contaminação por água de óleos (lubrificantes, de transformadores, combustíveis), solventes orgânicos, glicóis e gliceróis, polióis, petróleos, gasolinas, álcoois, gases naturais e processados, plásticos, produtos químicos industriais e farmacêuticos em pó, etc.

Contacto:  
 BIODINAMICA - Bionica Aplicada, Lda  
 Rua da Guiné, 2 2º Esq.  
 1100 Lisboa  
 Tel. (01)8150760 - Fax (01)8150770

**SISTEMA HP G1800A GCD DA NOSSA REPRESENTADA "HEWLETT-PACKARD"**

Sistema integrado GC/EID (Detector de Ionização Electrónica). Este sistema oferece informação quantitativa e cromatográfica semelhante a um GC/FID e também uma resposta universal e qualitativa para identificação rápida das componentes através do EID. Este detector EID fornece uma 3.ª informação - um espectro de massa que pode ser automaticamente comparado com os espectros existentes em livrarias.

O sistema completo inclui GC modelo 5890 Série II da H.P. com injector capilar split/splitless com EPC (electronic pressure control) detector EID, computador e software.



**SOQUÍMICA**  
 Sociedade de Representações de Química, Lda.

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



# Técnicas Calorimétricas

MARIA DAS DORES M.C. RIBEIRO DA SILVA\*

## 1 - PRINCÍPIOS GERAIS E TERMINOLOGIA

A forma de energia denominada *calor* pode apenas ser concebida quando conjugada com uma permuta de energia, pelo que o termo *calor* está sempre associado com fluxo de *calor*.

A palavra calorímetro, derivada das palavras latina "calori" ("calor") e grega "métron" ("medir"), é usada para designar um instrumento utilizado na medição do calor envolvido numa mudança de estado de um sistema. Tal pode envolver uma mudança de fase, de temperatura, de pressão, de volume, de composição química ou qualquer outra propriedade do sistema associada com trocas de calor. É, então, possível que um calorímetro possa ser usado para medir, de uma forma indirecta, outras quantidades além do calor. Contudo, vulgarmente, em sistemas não reactivos, apenas uma ou duas quantidades são significativas. Por exemplo, na medição da capacidade calorífica de um sólido a temperaturas e pressões moderadas, a variação de temperatura é usualmente a única quantidade significativa, embora a influência do volume e da pressão tenham um efeito pequeno.

Uma quantidade de energia envolvida num dado processo, pode ser medida com um calorímetro, de forma directa ou indirecta, respectivamente por comparação com uma quantidade de energia eléctrica conhecida ou por comparação com outras propriedades conhecidas de materiais. A medição directa envolve usualmente a adição, por efeito de Joule, de uma quantidade conhecida de energia eléctrica, pois que esta pode ser medida com maior precisão e exactidão do que outras formas de energia. A falta de disponibilidade de equipamento adequado para tal procedimento, leva a que o uso de medições de energia eléctrica seja frequentemente evitado, utilizando-se, como alternativa, uma propriedade térmica de uma substância, que já tenha sido medida electricamente; como exemplo deste modo de proceder, pode indicar-se a "calibração" de um calorímetro com um material "padrão". Independentemente das medições de calor usadas serem directas ou indirectas, a quantidade de calor envolvido na mudança de estado

inclui algum calor devido à não idealidade do calorímetro (fuga térmica) e sua aplicação. Note-se que esta fuga é significativa em medições de elevada precisão.

Os critérios de classificação dos calorímetros podem ser muito diversos, sendo frequente adoptar como sistemas de classificação os nomes dos cientistas que os desenvolveram (calorímetro de Lavoisier e Laplace, calorímetro de Bunsen, calorímetro Tian-Calvet, etc.), as propriedades físicas que se mantêm constantes na sua utilização (calorímetros adiabáticos, calorímetros isotérmicos, calorímetros isoperibol, etc), ou uma propriedade característica ou a função do calorímetro (microcalorímetro, calorímetro de fluxo, calorímetro de titulação, calorímetro de combustão, calorímetro aneróide, etc). Um determinado calorímetro pode, assim, enquadrar-se em diferentes sistemas de classificação, de acordo com as suas características. Por sua vez, cada uma destas diferentes formas de classificação não permite enquadrar todos os tipos de calorímetros, dado estes poderem utilizar-se com diferentes modos de funcionamento.

O termo calorímetro é, na prática, vulgarmente usado com dois significados distintos. Assim, no sentido lato, é usado para descrever um equipamento calorimétrico completo, enquanto que, no sentido restrito, é usado para indicar uma parte do aparelho em que é tida em conta a variação de energia. Neste último caso, é frequente falar-se de "calorímetro propriamente dito" ou "vaso calorimétrico".

É ainda de notar que, em experiências calorimétricas, é necessário proceder à medição de grandezas físicas diversas, tais como temperatura, massa, energia, etc. As técnicas de medição das duas primeiras não serão objecto de referência neste trabalho, que se restringirá a técnicas de medição de calor.

## 2 - DEFINIÇÕES E SÍMBOLOS

Em calorimetria, há um pequeno número de propriedades termodinâmicas que se relacionam directamente com a quantidade de calor medida experimentalmente. A propriedade mais simples é a

energia interna,  $U$ , de um sistema, que depende apenas do estado desse sistema. Sendo a energia interna uma função de estado, a sua variação,  $\Delta U$ , quando o sistema passa de um a outro estado, é independente do "caminho" seguido pelo sistema.

Na ausência de qualquer outro tipo de trabalho que não o elástico, o Primeiro Princípio da Termodinâmica, aplicado a uma transformação infinitesimal, traduz-se por:

$$dU = \delta Q - p dV.$$

Um exemplo de uma medição calorimétrica directa de variação de energia interna em função da temperatura é a que envolve um gás a volume constante. Como nesta transformação finita o gás não realiza trabalho sobre a vizinhança, o calor envolvido,  $Q$ , traduz directamente a variação na energia interna,  $\Delta U$ , do gás e, portanto,

$$Q = \Delta U = U_2 - U_1.$$

A maior parte das experiências calorimétricas, contudo, não são efectuadas com a amostra a volume constante, em particular no caso de sólidos ou líquidos, para os quais tal procedimento seria muito difícil. Assim, a situação mais frequente é aquela em que a experiência decorre a pressão aproximadamente constante, e dado que a amostra executa trabalho elástico sobre a vizinhança, o calor envolvido não corresponde à variação de energia interna,  $\Delta U$ . Neste caso, a quantidade de calor medida,  $Q$ , corresponde à variação de uma outra quantidade termodinâmica, a entalpia,  $H$ , que é definida por

$$H = U + pV$$

em que  $p$  e  $V$  representam, respectivamente, a pressão e o volume da amostra. A pressão constante,

$$Q = H_2 - H_1 = \Delta H = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1).$$

Uma outra situação também frequente é aquela em que há variação de pressão no sistema, e que surge, por exemplo, em medições calorimétricas referentes a líquidos com pressão de

vapor significativa. Se uma amostra líquida está em equilíbrio com o seu vapor, num calorímetro, a pressão no calorímetro variará com a temperatura.

As medições calorimétricas podem efectuar-se em condições experimentais diversas, sendo as mais vulgares a condição de volume constante e a condição de pressão constante. Em todas estas determinações, se não existir transição de fase, o calor envolvido reflete-se numa variação de temperatura  $\Delta T$ . A razão  $Q/\Delta T$  define a capacidade calorífica média do sistema, para o intervalo de temperatura  $\Delta T$ . O limite desta razão, quando  $\Delta T$  é infinitamente pequeno, é chamado capacidade calorífica,  $C$ . As dimensões desta grandeza extensiva são [energia] [temperatura]<sup>-1</sup>. Os dois tipos de capacidade calorífica, obtidos pelas duas vias calorimétricas previamente apontadas, são a capacidade calorífica a volume constante,  $C_v = (\partial U/\partial T)_v$ , e a capacidade calorífica a pressão constante,  $C_p = (\partial H/\partial T)_p$ . A designação capacidade calorífica molar refere-se à capacidade calorífica de uma mole da substância e é uma propriedade intensiva.

### 3 - MÉTODOS CALORIMÉTRICOS

A primeira questão que surge na realização de uma medição calorimétrica é a escolha do método a utilizar, para o que há numerosos factores a considerar, sendo um dos aspectos de maior importância a exactidão requerida. Muitas medições, a temperaturas próximas da ambiente, podem ser realizadas, com uma exactidão de 1%, com uma "garrafa termo" vulgar e instrumentação simples. Medições com exactidão de 0,1%, requerem aparelhagem e técnica muito mais sofisticadas, sendo um grau de exactidão de 0,01% dificilmente atingível a não ser com material de grande qualidade e técnica apurada.

As propriedades físicas da amostra e a respectiva propriedade térmica, a ser medida, têm usualmente uma considerável influência na escolha do método e desenho calorimétrico. Um método de fluxo pode ser utilizado com vantagem, por exemplo, para medir a capacidade calorífica de um gás, dado que requer grandes volumes para atingir a massa desejada. Neste caso, as gamas de temperaturas e pressões envolvidas nas medições são importantes, bem como a quantidade de amostra disponível. Se as determinações envolvem quantidades

de calor muito pequenas, pode ser vantajoso usar calorímetros de células gémeas (situação frequente em micro-calorimetria), para minimizar erros introduzidos por incertezas resultantes de fugas térmicas.

Na prática, a escolha do método é, ainda, frequentemente determinada pela disponibilidade de equipamento e qualificação do pessoal.

Seguidamente, descrevem-se genericamente quatro tipos de calorímetros, classificados de acordo com o seu modo de operação que, não sendo o único método de classificação, é o mais comum e mais adequado para indicação do princípio de medição de calor. É de salientar que, os modos de operação dos calorímetros são definidos, antes de mais, relativamente a um estado de funcionamento ideal. Assim, na prática, as designações *isotérmico* e *adiabático* não são usadas em perfeito acordo com os conceitos termodinâmicos, na medida em que as condições termodinâmicas requeridas não são rigorosamente satisfeitas. Na prática calorimétrica seria mais correcto utilizar os termos *quasi-isotérmico* e *quasi-adiabático*. Este facto não deve ser esquecido quando é feita a interpretação dos valores obtidos com esses calorímetros.

Como foi dito anteriormente, é costume fazer a distinção, em termos funcionais, entre "vizinhanças" e "calorímetro propriamente dito", muito embora os instrumentos de medição de temperatura, o material de isolamento, os agitadores ou outros componentes do calorímetro possam pertencer parcialmente a ambas as partes. Os modos de operação dependem das vizinhanças, que também determinam perturbações do sistema, como por exemplo fugas de calor. Por sua vez, as vizinhanças devem ser devidamente isoladas do exterior, para que este não lhes provoque perturbações térmicas que se reflitam significativamente na

sua relação com o calorímetro propriamente dito.

Na figura 1 está representado esquematicamente um calorímetro, em que se designam por  $T_v$  e  $T_s$ , respectivamente, a temperatura das "vizinhanças" (V) e a temperatura do "calorímetro propriamente dito" (S).

### 3.1 - CALORÍMETROS ISOTÉRMICOS

Calorímetros isotérmicos, como o nome indica, são aqueles em que idealmente não há variação da temperatura durante a experiência. O termo isotérmico, neste caso, impõe uniformidade e constância de temperatura em todo o calorímetro, ao longo do tempo.

Num calorímetro com funcionamento isotérmico ideal, o calorímetro propriamente dito e a vizinhança mantêm-se, ao longo do tempo, à mesma temperatura ( $T_v = T_s = \text{constante}$ ), sendo a resistência térmica à transferência de calor entre os dois meios ( $R_T$ ) inexistente e a capacidade calorífica da vizinhança infinita. Na prática, como tal funcionamento é inatingível, tenta-se uma aproximação ao comportamento ideal, reduzindo a resistência térmica - que tem de ser necessariamente muito baixa - e compensando os efeitos térmicos provocados pelo desenrolar da experiência calorimétrica.

Em muitos calorímetros de funcionamento isotérmico utiliza-se uma mudança de fase para manter a temperatura constante. No calorímetro de gelo, a variação de volume da mistura gelo/água, inerente à transição de fase, é usada como medida da quantidade de calor transferido de ou para o sistema termodinâmico em estudo. Outros métodos, que têm sido usados para manter a temperatura constante durante a experiência, incluem o uso de aquecimento eléctrico (efeito de Joule), para compensar a remoção de calor durante processos endotérmicos, ou arrefecimento eléctrico (efeito de Peltier), para compensar a libertação de calor inerente a processos exotérmicos.

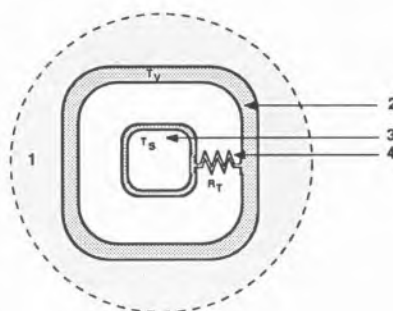


Figura 1 — Representação esquemática de um calorímetro

- 1 — Exterior,
- 2 — Vizinhanças (V);
- 3 — Calorímetro propriamente dito (S);
- 4 — Resistência térmica ( $R_T$ ).

### 3.2 - CALORÍMETROS ISOPERIBOL

Um calorímetro isoperibol é aquele em que a temperatura das vizinhanças é mantida constante ( $T_v = \text{constante}$ ), independentemente da temperatura do calorímetro propriamente dito ( $T_s$ ), embora se tente que as diferenças de temperatura não sejam elevadas. As vizinhanças têm uma capacidade calorífica muito elevada e a resistência térmica ( $R_T$ ) entre estas e o vaso calorimétrico, em que se dá o processo físico ou químico em estudo, é bem estabelecida. Consequentemente, as trocas de calor entre o vaso calorimétrico e as vizinhanças existem deliberadamente e, sendo devidamente controladas, a quantidade de calor permutado entre aqueles dois meios é conhecida e proporcional à diferença das respectivas temperaturas.

### 3.3 - CALORÍMETROS ADIABÁTICOS

Um calorímetro adiabático é aquele em que, idealmente, não há trocas de calor com a vizinhança, pelo que qualquer calor envolvido numa transformação ocorrendo no calorímetro, origina uma variação de temperatura do mesmo.

O termo adiabático é, assim, usado com um sentido de certo modo lato, pois na prática não há calorímetros verdadeiramente adiabáticos. Para se conseguir uma aproximação de adiabaticidade "perfeita", a redução das transferências de calor, entre o calorímetro propriamente dito e as suas vizinhanças, pode ser conseguida quer criando uma forte resistência térmica entre aqueles dois meios (o calorímetro deve ter o melhor isolamento possível) quer controlando, ao longo do tempo ( $t$ ), a temperatura das vizinhanças, de tal maneira que ela seja sempre igual à do calorímetro ( $T_v(t) = T_s(t)$ ). Tais condições contribuem para que as fugas térmicas tendam para zero, não sendo contudo rigorosamente nulas.

Num calorímetro adiabático, são tomados cuidados adequados para impedir fugas de calor entre o calorímetro propriamente dito e as vizinhanças; para tal, o vaso calorimétrico é rodeado por uma "blindagem" exactamente à mesma temperatura (figura 2). Qualquer permuta de calor no calorímetro traduz-se numa variação da sua temperatura e a "blindagem" é ajustada de forma a reproduzir esta variação de temperatura, para assegurar que as inevitáveis fugas de calor para o exterior sejam praticamente desprezáveis.

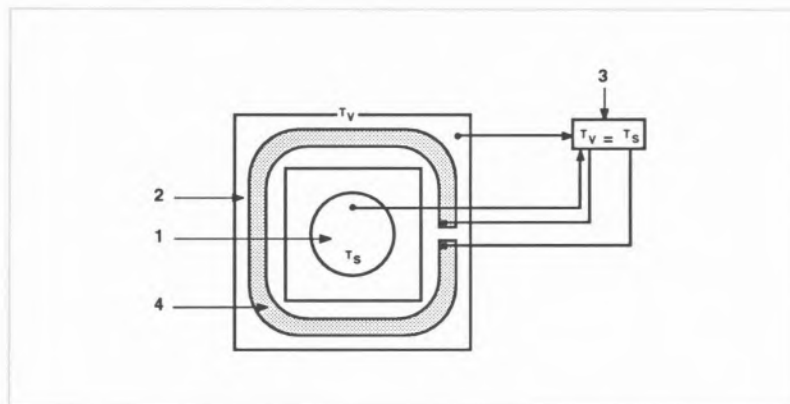


Figura 2 — Princípio de funcionamento de um calorímetro adiabático

- 1-Calorímetro propriamente dito (S);
- 2-Vizinhanças (V);
- 3-Controlador;
- 4-Elemento de aquecimento.

### 3.4 - CALORÍMETROS DE VARRIMENTO DE TEMPERATURA

Neste tipo de calorímetros, a temperatura no sistema calorimétrico ou a temperatura na vizinhança podem variar, de forma linear e programada, ao longo do tempo.

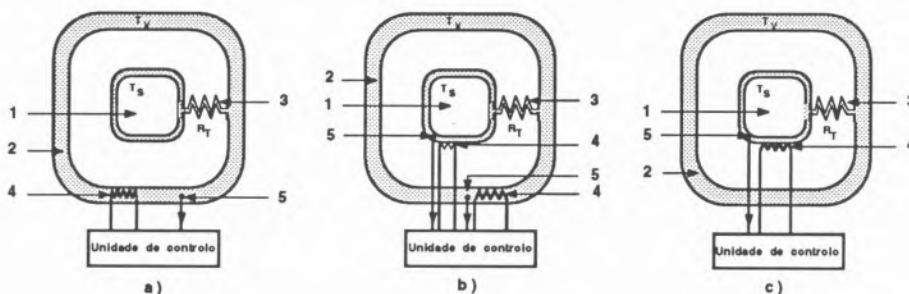
Se o calor é fornecido às vizinhanças, o sistema calorimétrico pode seguir esta variação de temperatura, desde que as trocas de calor se dêem através de uma resistência térmica bem definida. Então, a temperatura da vizinhança ( $T_v$ ) varia ao longo do tempo ( $t$ ) de acordo com

$$T_v(t) = T_{v0} + \alpha t$$

sendo  $T_{v0}$  a temperatura inicial das vizinhanças e  $\alpha$  a velocidade de aquecimento.

Figura 3 — Princípio de funcionamento de um calorímetro de varrimento:

- a)-varrimento de temperatura das vizinhanças;
- b)-varrimento adiabático;
- c)-varrimento isoperibol
- 1-Calorímetro propriamente dito (S);
- 2-Vizinhanças (V);
- 3-Resistência térmica ( $R_T$ );
- 4-Elemento de aquecimento;
- 5-Sensor de temperatura.



nhanças e  $\alpha$  a velocidade de aquecimento. Este tipo de operação é vulgarmente usado em calorímetros de fluxo de calor (varrimento de temperatura das vizinhanças), representados esquematicamente na figura 3a.

Um outro modo de proceder consiste em dotar o sistema de medida com um elemento de aquecimento (figura 3b), de tal maneira que a sua temperatura possa ser sempre mantida igual à temperatura das vizinhanças. Aqui,

$$T_s(t) = T_v(t)$$

o que se traduz numa operação de varrimento adiabático:

$$T_s(t) = T_v(t) = T_{v0} + \alpha t$$

Se a temperatura das vizinhanças permanece constante e o sistema calorimétrico é aquecido ao longo do tempo, está-se em presença de um calorímetro com modo de operação com varrimento isoperibol (figura 3c), em que

$$T_s(t) = T_{s0} + \alpha t$$

sendo  $T_{s0}$  a temperatura inicial do sistema calorimétrico e  $T_v = \text{constante}$ .

O sistema calorimétrico é, nestes casos, normalmente constituído por

duas células gêmeas, uma contendo a amostra e outra de referência. A célula contendo a amostra e a célula de referência são aquecidas a uma velocidade controlada, através de resistências elétricas individuais. Se a amostra apresentar, por exemplo, uma transição endotérmica, a temperatura da respectiva célula será menor que a da referência, o que é imediatamente detectado pelos sensores de temperatura, que passarão a acusar valores diferentes. O sistema inclui dois controladores de temperatura, sendo um para que o aquecimento das células se processe a uma velocidade pré-determinada, e o outro para que, ocorrendo um processo térmico na célula contendo a amostra, seja aplicado um ajuste de potência na célula a menor temperatura, de tal forma que a diferença de temperaturas entre as duas se torne, seguidamente, nula. A quantidade de calor inerente ao processo térmico é obtida pela diferença entre as quantidades de energia fornecidas às duas células.

#### 4 - DESCRIÇÃO DE ALGUNS CALORÍMETROS CLÁSSICOS

Referir-se-ão brevemente alguns tipos de calorímetros clássicos que, pela sua simplicidade, demonstram os princípios básicos da medição de calor. Em alguns casos, além do seu interesse histórico, podem ser considerados os precursores de alguns dos actuais aparelhos mais sofisticados.

##### 4.1 - CALORÍMETRO DE BUNSEN

O primeiro calorímetro, envolvendo uma transição de fase, foi construído por Lavoisier-Laplace, na segunda metade do século XVIII. Fazendo uso da

variação de volume associada a uma transição de fase, Bunsen desenvolveu, em 1870, este tipo de calorímetro, de forma a que os resultados obtidos fossem aceitáveis.

Conforme está representado esquematicamente na figura 4, o vaso calorimétrico está colocado noutro recipiente, coexistindo no espaço entre ambos a fase sólida e a fase líquida de uma mesma substância (Bunsen usou gelo/água líquida); o conjunto está envolvido por um meio termostatizado, à temperatura da transição de fase.

Assim, quando decorre, no interior do vaso, uma reacção exotérmica, o calor envolvido provoca a fusão de uma parte da fase sólida, sendo a quantidade fundida dependente da quantidade de energia libertada. Atendendo a que os volumes específicos de cada fase são diferentes, resultará uma variação de volume detectada pelo deslocamento do mercúrio no capilar. A ocorrência de uma reacção endotérmica provocará a formação de mais fase sólida, sendo detectada de uma forma semelhante.

Qualquer calorímetro deste tipo só pode ser utilizado à temperatura de transição entre as fases sólida e líquida da substância usada.

##### 4.2 - CALORÍMETRO DE POUILLET

A calorimetria de mistura, com água como líquido calorimétrico, surgiu em meados do século XVIII para a medição de capacidades caloríficas. Um exemplo clássico de aplicação desta técnica é a experiência de Pouillet, que determinou a capacidade calorífica específica da platina,  $c_1$ , entre 100 e 1200 °C (em intervalos de 100 °C), usando água como líquido calorimétrico. Os seus valores, obtidos em 1836, diferem cerca de 5% dos actualmente aceites, o que não deixa de ser surpreendente, atendendo às condições experimentais utilizadas: uma esfera de platina, de massa  $m_1$  (128 g) e a uma temperatura  $T_1$ , previamente estabelecida (de valor inferior a

1200 °C), era deixada cair numa massa de água,  $m_2$ , contida no calorímetro. A temperatura inicial da água,  $T_0$ , era seleccionada com um valor suficientemente baixo para que resultasse uma temperatura final  $T_m$ , próxima da temperatura ambiente. O calor libertado pela esfera era calculado com base na variação de temperatura da água e na sua capacidade calorífica específica,  $c_2$ .

$$c_1 m_1 (T_1 - T_m) = c_2 m_2 (T_m - T_0)$$

Pouillet não teve em conta a influência de erros sistemáticos, resultantes da evaporação da água, o arrefecimento da esfera no seu trajecto do forno para o calorímetro, etc. Tais fugas térmicas fazem com que apenas parte do calor envolvido provoque a elevação de temperatura da água no calorímetro, pelo que um resultado de maior precisão necessita de contemplar essas correcções; estas podem, de uma maneira simples e aproximada, ser introduzidas desde que se proceda a experiências de calibração do calorímetro.

##### 4.3 - CALORÍMETRO DE BOMBA

A técnica de queima de substâncias num vaso de reacção fechado e cheio com oxigénio sob pressão, de forma a obter uma combustão rápida e com produtos bem definidos, foi desenvolvida por Berthelot (1827-1907), que efectuou numerosas determinações de energias de combustão de variados compostos. O calorímetro de Berthelot pode considerar-se o precursor dos actuais "calorímetros de bomba", assim chamados pelo facto das reacções envolvidas se darem frequentemente de uma forma explosiva.

Neste importante tipo de calorímetro (figura 5), o vaso de reacção serve para a combustão, a volume constante, de um sólido ou um líquido, por ignição eléctrica, na presença de excesso de oxigénio. A natureza das reacções envolvidas deve ser bem conhecida, além de que devem dar-se de forma rápida e completa, para uma inequívoca definição dos respectivos produtos de combustão finais. O calor da reacção é calculado através da medição da variação de temperatura do líquido calorimétrico (água), em que o vaso reaccional é mergulhado durante a experiência.

O instrumento pode ser calibrado, dissipando uma quantidade de energia conhecida no vaso de reacção, ou proce-

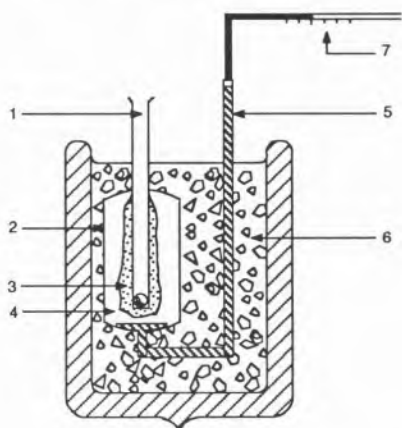


Figura 4 - Representação esquemática do calorímetro de Bunsen

- 1-Recipiente contendo a amostra;
- 2-Vaso calorimétrico;
- 3-Gelo;
- 4-Água líquida;
- 5-Capilar com coluna de mercúrio;
- 6-Banho de gelo/água líquida;
- 7-Mercúrio.

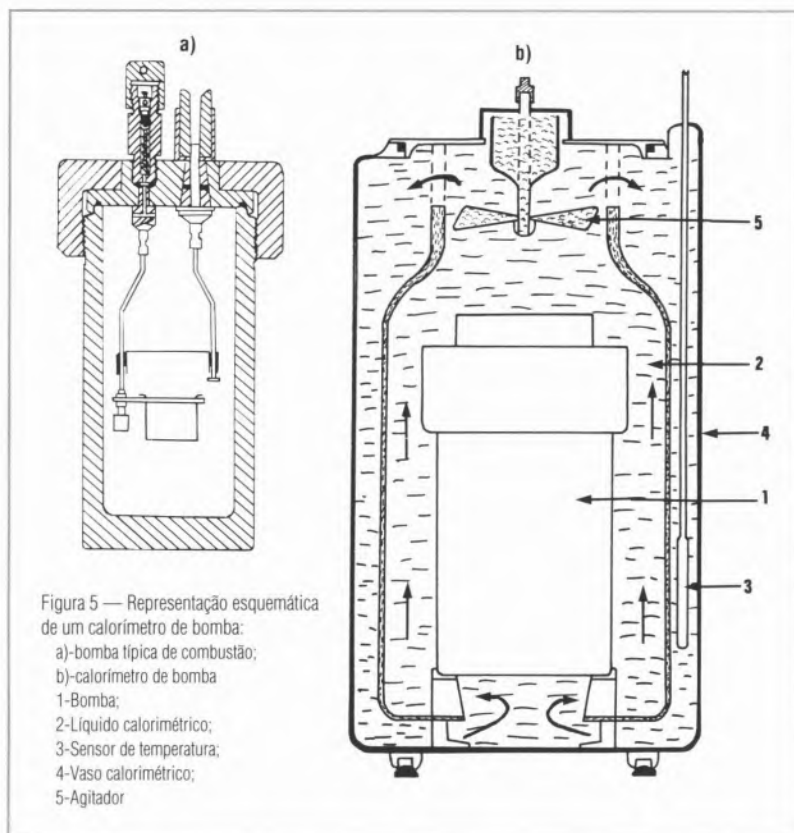


Figura 5 — Representação esquemática de um calorímetro de bomba:  
 a)-bomba típica de combustão;  
 b)-calorímetro de bomba  
 1-Bomba;  
 2-Líquido calorimétrico;  
 3-Sensor de temperatura;  
 4-Vaso calorimétrico;  
 5-Agitador

dendo à combustão de um composto de energia de combustão conhecida, geralmente o ácido benzóico.

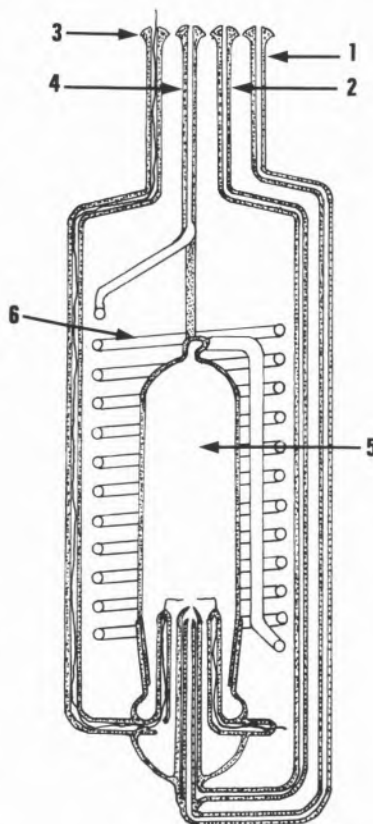
O grande desenvolvimento da calorimetria de combustão deu-se na primeira metade deste século, fundamentalmente como resposta ao interesse manifestado pela indústria petrolífera. Hoje em dia, os calorímetros de bomba de combustão continuam a ser um instrumento fundamental para a determinação de entalpias de formação de compostos químicos, determinação de poderes caloríficos de alimentos, de combustíveis, etc. Este tipo de bombas tem também sido utilizado no estudo de compostos em atmosferas que não a de oxigénio, como por exemplo a atmosfera de flúor, pela grande reactividade deste elemento.

#### 4.4 - CALORÍMETRO DE CHAMA

O princípio de funcionamento do denominado "calorímetro de chama" é o do calorímetro desenvolvido por Junkers (1907), para determinar o calor de combustão de gases combustíveis ou de líquidos muito voláteis.

Neste tipo de calorímetro (figura 6), a substância (gás ou líquido muito volátil) cujo calor de combustão se quer

determinar é introduzida no calorímetro, com um fluxo pré-estabelecido. O oxigénio, necessário para que a com-



bustão seja completa, é também introduzido, de tal forma que os dois gases são misturados na câmara de combustão, em que se dá a reacção. O calorímetro é constituído pelo conjunto do vaso de combustão imerso num outro vaso calorimétrico, contendo água devidamente agitada, e cuja variação de temperatura é registada. Os gases produzidos na combustão deixam a câmara, pela sua parte superior, e circulam num permutador de calor, em forma de serpentina, que está mergulhado na água do vaso calorimétrico, atingindo o equilíbrio térmico com o calorímetro antes de serem removidos para análise da quantidade de gás queimado.

Como exemplo, cita-se que a entalpia de formação padrão da água líquida foi determinada num calorímetro deste tipo, por combustão de hidrogénio no seio de oxigénio.

#### 4.5 - CALORÍMETRO DE REACÇÃO TIPO DEWAR

Tradicionalmente, a designação "calorimetria de reacção" é usada para referir a medição de calores de reacção que não os de reacção de combustão. Os tipos de reacções mais vulgares estudados calorimetricamente são as de hidrogenação, de halogenação, de hidrólise e de polimerização. A selecção de um desenho calorimétrico adequado, e das condições de operação mais apropriadas, é condicionada fundamentalmente pelos estados físicos dos reagentes, e não pelo tipo de reacção. Assim, como exemplo de um calorímetro de reacção, decidiu-se apresentar aqui um calorímetro tipo Dewar, introduzido por Skinner, em 1957, para estudos, em solução, de calores de hidrogenação catalítica de compostos insaturados.

O calorímetro (figura 7) é constituído por um vaso de Dewar, cheio de água, equipado com uma resistência de aquecimento (a usar na calibração) e com um termistor para medição da temperatura. O sistema não dispõe de agitação, pois o vaso reaccional está ligado a um vibrador, que lhe pode impôr um

Figura 6 — Representação esquemática de um calorímetro de chama

- 1-Tubo de entrada do vapor da amostra;
- 2,3 -Tubos de entrada de oxigénio;
- 4 - Tubo de saída de gases;
- 5 - Câmara de combustão;
- 6 - Permutador de calor

movimento, permitindo, assim, uma agitação eficaz da água contida no vaso calorimétrico.

Inicialmente, o vaso reaccional contém 15 cm<sup>3</sup> de solvente (etanol ou ácido acético), 0,1g de óxido de platina (ou óxido de paládio) e uma ampola de vidro selada, contendo o composto sólido ou líquido. O vaso é evacuado e a admissão de hidrogénio provoca a redução do óxido metálico a metal. A reacção é iniciada pelo esmagamento da ampola; a agitação/vibração do sistema heterogéneo promove a rápida hidrogenação, sendo medido o volume de hidrogénio absorvido e, com base no seu valor, calculada a extensão da reacção.

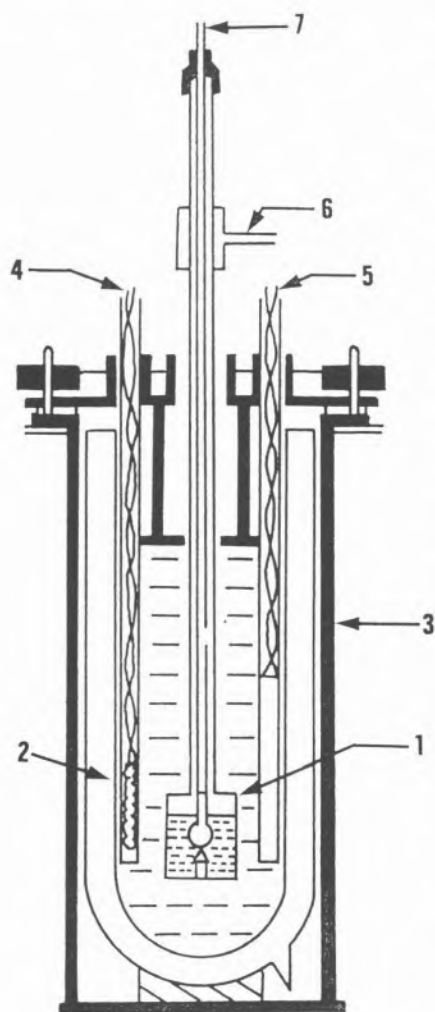


Figura 7 - Representação esquemática de um calorímetro tipo Dewar

- 1-Vaso reaccional em vidro;
- 2-Vaso de Dewar;
- 3-Vaso de cobre;
- 4-Resistência;
- 5-Termistor;
- 6-Vibrador;
- 7-Entrada de hidrogénio

## 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS. APLICAÇÕES

O presente texto descreve, de uma maneira necessariamente reduzida, os princípios fundamentais de algumas técnicas calorimétricas clássicas, sem preocupações de detalhe experimental ou matemático. Optou-se também por abordar unicamente as técnicas calorimétricas mais tradicionais, não se exemplificando outras mais específicas, recentemente desenvolvidas, como a calorimetria fotoacústica. De facto, as primeiras têm dado uma resposta capaz no que concerne à determinação de entalpias de formação de moléculas com tempos de vida relativamente longos (as que dispomos, no dia a dia!), enquanto a contribuição das segundas tem sido relevante para o estudo da energética de espécies com tempos de vida muito curtos, mas cujo conhecimento é fundamental na interpretação dos mecanismos das reacções químicas.

As medições calorimétricas permitem a determinação de valores experimentais relativos a energias de reacção, capacidades caloríficas, energias de transição de fase, etc. O conhecimento de tais dados é de fundamental importância em Química, uma vez que permite o cálculo de valores de entalpias de formação de muitas das espécies químicas envolvidas nas reacções químicas. Sendo impossível a obtenção de valores de entalpia de formação relativos a todas as espécies existentes, impõe-se a sua determinação em compostos "chave", numa tentativa de construir bases de dados que possibilitem o estabelecimento de esquemas de previsão de tais parâmetros para outros compostos, em que os estudos experimentais sejam inexistentes. É de salientar que, graças ao grande desenvolvimento de potentes meios de cálculo, poderão obter-se teoricamente, num futuro relativamente próximo, informações seguras sobre a energética das diferentes espécies. Contudo, a fiabilidade destes resultados terá de continuar a ser avaliada pelos métodos experimentais.

Sob um ponto de vista académico, pode dizer-se que as técnicas calorimétricas têm tido, e continuarão a ter, uma importante contribuição para a energética e reactividade. Além disso, o seu interesse prático é enorme, podendo dizer-se que os resulta-

dos obtidos encontram aplicações em quase todos os ramos da técnica ou da ciência. As técnicas calorimétricas têm vindo a adquirir uma cada vez maior diversidade nas suas aplicações, sendo de destacar o seu interesse nas indústrias de combustíveis convencionais ou espaciais, nas indústrias farmacêutica e alimentar, na indústria química em geral (dimensionamento de reactores ou controlo industrial), em problemas ambientais (em que as características energéticas das espécies sejam relevantes), na produção e caracterização de novos materiais, em metalurgia, como auxiliar de diagnóstico médico, no estudo de processos biológicos, etc.

Na sequência do desenvolvimento permanente de novas técnicas de produção e da electrónica, da descoberta e aplicações de novos materiais, existe actualmente uma grande variedade de aparelhos comerciais, que permitem medições exactas e precisas em curtos intervalos de tempo. Por esta razão, a calorimetria está a tornar-se um procedimento padrão de medida e de controlo, não só em variadas indústrias como em diversos ramos da ciências aplicadas.

\*Centro de Investigação em Química, Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, 4000 Porto, Portugal

## AGRADECIMENTOS

À Dra. Ana Paula de Carvalho agradeço a colaboração prestada na execução de alguns esquemas apresentados neste texto.

## LEITURAS SUPLEMENTARES

J. D. Cox e G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press Inc., Londres, 1970, Cap. 1, 2, 3 e 4.

M. L. McGlashan, "Chemical Thermodynamics", Academic Press Inc., Londres, 1979, Cap 1 e 4.

J. A. Martinho Simões, Colóquio-Ciências, 13 (1993) 23.

# HAAKE Tem a resposta para a sua aplicação específica

## CIRCULADORES (-120 °C a +400 °C)

- CIRCULADORES DE IMERSÃO
- BANHOS TERMOSTATIZADOS COM E SEM REFRIGERAÇÃO
- CIRCULADORES DE ALTA TEMPERATURA
- RECIRCULADORES
- CRIÓSTATOS
- CIRCULADORES COM REFRIGERAÇÃO

## VISCOSÍMETROS

- VISCOSÍMETROS DE CILINDRO COAXIAL
- VISCOSÍMETROS "CONE-PLATE"
- REÓMETROS DINÂMICOS
- VISCOSÍMETROS DE BOLA



## REÓMETROS

- INSTRUMENTOS DE EXTRUSÃO
- SISTEMAS PÓS-EXTRUSÃO
- MISTURADORES



## INSTRUMENTAÇÃO PARA ENSAIOS DE MATERIAIS

- CALORÍMETROS
- MEDIDORES DE EVAPORAÇÃO
- INSTRUMENTOS PARA MEDIDA DA OXIDAÇÃO
- DISPOSITIVOS DE AVALIAÇÃO DA SEGURANÇA DE MATERIAIS



contacte

**DIAS DE SOUSA LDA**

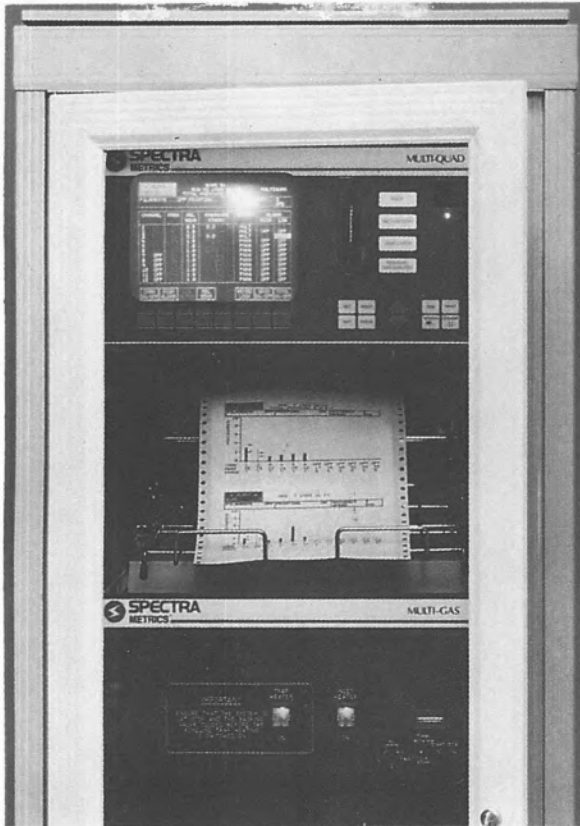
**INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA E CIENTÍFICA**

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 15, R/C - 2625 PÓVOA DE STA. IRIA - TEL. (01) 959 23 16, 959 24 09 - FAX (01) 959 08 13

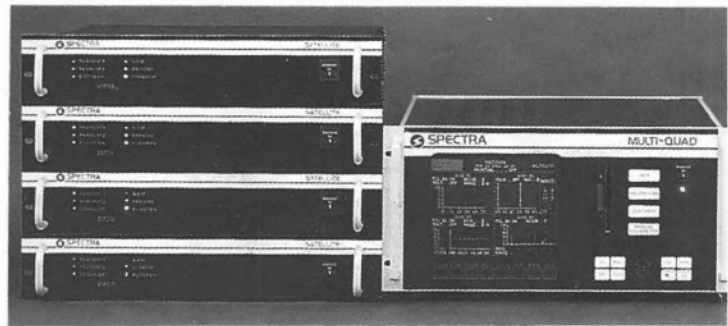
RUA GONÇALO CRISTÓVÃO, 294, 7.º ET - 4000 PORTO - TEL. (02) 31 08 39, 208 24 90 - FAX (02) 32 35 73

CANADA DOS FOLHADAIS, N.º 15 - 9700 ANGRA DO HEROÍSMO - AÇORES - TEL. (095) 3 25 12 - FAX (095) 3 13 38

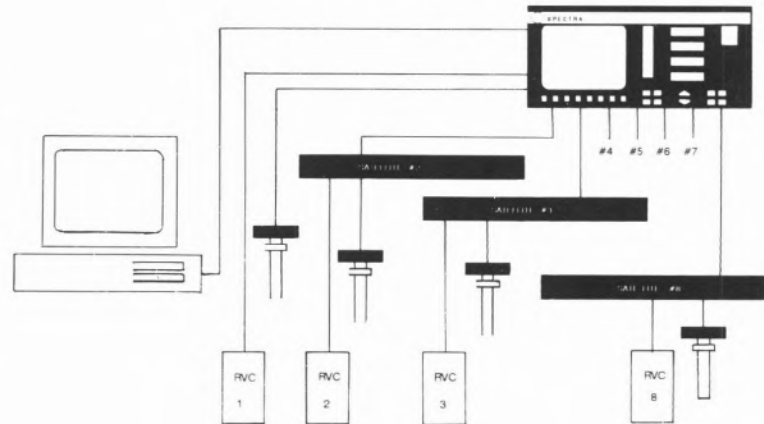
## MULTI-GAS



## MULTI-QUAD



## THE MULTI-QUAD CONCEPT



## ADSORÇÃO DESSORÇÃO

Novos DESENVOLVIMENTOS da LEDA MASS em  
**ESPECTROMETRIA DE MASSA**

– GAS TIGHT ION SOURCE → para pressões mais elevadas  
→ Detecção de ppm/ppb

- TRIPLE FILTER ANALYSER
- RGA "4 WINDOWS" Software
- Membranas para análise de gases dissolvidos em líquidos → FERMENTADORES

SUPERFÍCIES  
H<sub>2</sub>O em Aço Inox  
2 – 10 ppm

A **CRIOLAB** vendeu a grande maior parte dos Espectrometros de Massa existentes em Portugal.

## CRIOLAB

Praça D. Afonso V, 120  
4100 PORTO (PORTUGAL)  
Telef.: 351 - (0) 2 - 9964845/6  
Fax: 351 - (0) 2-9964847



## Electrochemistry Principles, methods and applications

C.M.A. BRETT e A.M.O. BRETT

Trata-se dum livro bastante geral que procura chamar a atenção para as várias possibilidades da electroquímica, incluindo as suas aplicações na indústria, a interpretação dos fenómenos de corrosão e a compreensão da bioelectroquímica, visto que as reacções de transferência electrónica têm um papel importante em vários mecanismos biológicos. Neste contexto, como os autores salientam, procura-se mostrar a natureza interdisciplinar da electroquímica e dar uma primeira abordagem dos problemas.

Começam por dar os princípios básicos como a noção de potencial de eléctrodo, dupla camada eléctrica, transporte de massa e cinética electroquímica, indispensável para a compreensão do estudo dos processos dinâmicos considerados na electroquímica moderna.

Referem-se aos vários tipos de técnicas electroquímicas envolvendo: 1) diferentes tipos de eléctrodos, incluindo os hidrodinâmicos (de que fazem parte o clássico gotejante de mercúrio e os vários tipos de eléctrodos rotativos) e os eléctro-

dos modificados, ou 2) diferentes modos de variação do potencial ou da corrente com o tempo, como a voltametria cíclica, as várias técnicas com impulsos e os métodos de impedância, procurando dar uma ideia das possibilidades e complementaridades destas técnicas na compreensão do fenómeno electroquímico global.

Neste âmbito salientam a importância de se associarem os métodos espectrométricos ao estudo dos processos de eléctrodo, ou de se usarem fotões que participem no mecanismo de eléctrodo global, referindo-se às várias técnicas que têm vindo a ser utilizadas modernamente.

Tem também um capítulo sobre as titulações potenciométricas em que se mantém a intensidade de corrente constante (geralmente igual a zero) e se mede o valor do potencial em cada ponto e outro sobre as titulações amperométricas em que se fixa o potencial e se mede a intensidade de corrente para as várias adições de titulante.

Em conclusão é um bom livro de consulta para um estudante e/ou um investigador não especialista em electroquímica, que procurar ter uma visão global das possibilidades desta ciência, ou iniciar-se numa determinada área.

Maria de Lurdes S. Simões Gonçalves  
Instituto Superior Técnico

## Publicações recebidas

• *Electrochemistry, Principles, Methods and Applications*, C. M. Brett e A.M.O. Brett, Oxford U.P., 1994.

• *Electrometalurgia das soluções aquosas (Princípios fundamentais)*, I. M. Meleças Gago, INIC, Lisboa, 1987.

• *A Centralidade do Trabalho Laboratorial nos novos programas de Química, uma perspectiva de mudança*, Plátano Editora, Lisboa, 1993.

• *Hückel: um programa didáctico para computadores pessoais de sistema operativo MS/DOS*, Paulo Sanches e André Melo (Dep. de Química, Fac. de Ciências, U. Porto) - manual e disquete.

• *Física - 10º ano*, M. T. Marques de Sá, Texto Editora, 1994 (disquete com programas).



# AND

ADD INSTRUMENTS

BALANÇAS ELECTRÓNICAS (JAPÃO)

Analíticas e micro-analíticas (resolução até 0,01 mg)

Humidade

Precisão (máx. 60 kg; resolução até 1 mg)

Compactas / portáteis (máx. 12 kg; resolução até 10 mg)

Industriais (máx. 150 kg; resolução até 10 g)

Industriais (máx. 1200 kg)

Contagem (com 300 memórias)

Dinamómetros digitais (máx. 5000 kg)

Impressoras / Interfaces

Com bateria (acumulador)

Ligação a computador. Software operativo

REPRESENTANTE EXCLUSIVO EM PORTUGAL

**EN** EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE E ENSAIO, LDA.

PORTO: Rua de Real, 1210 - A/B - Moreira - Guarda - Tels. (02) 948 69 05 - 948 68 68 - 948 68 47 - Fax (02) 948 61 32 - 4470 MAIA

LISBOA: Campo Mártires da Pátria, 110 - 1º - Tels. (01) 352 72 93 - 356 04 54 - 352 85 41 - Fax (01) 352 87 52 - 1100 LISBOA

## Formação Contínua de Professores

Teve lugar no Porto, nos dias 7, 8 e 9 de Abril 1994 o Fórum/94 sobre a Formação de Professores do Ensino Não Superior.

Na sequência do meu desempenho como gestora das Acções de Formação em Química que o Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa conduziu em 1993, ao abrigo do Programa FOCO, senti-me altamente motivada para participar no FORUM 94, tendo-o encarado como uma Acção de Formação de mim própria. No dia anterior, 6 de Abril, tinha já participado em Aveiro, na sessão sobre Educação em Química, no âmbito do Encontro Anual da SPQ. Vi e ouvi de tudo um pouco, argumentos com os quais me identificava e outros que inteiramente rejeitava, ou aos quais pura e simplesmente era alheia. Posições mais radicais, outras mais modernas, traduziram certamente a experiência e o sentir de quantos as evidenciaram e em todas elas haverá algo de válido, embora nenhum possa traduzir a verdade absoluta.

Reforcei a conclusão de que, apesar de tudo, "VALE A PENA SER PROFESSOR". Diz-se que a função do docente está degradada, mas geração após geração, todos continuamos a lembrar-nos e a orgulhar-nos de termos tido alguns professores que perpetuaremos como exemplos de pedestais de saber científico e humano, professores que gostavam do que ensinavam, que nos apresentavam os assuntos com segurança, clareza

za e entusiasmo e que nos sabiam tirar dúvidas.

Para ser Professor é preciso saber e saber ensinar. As breves considerações que elaborei dizem respeito ao ensino/aprendizagem de Química, mas também serão mais ou menos válidas para outras áreas do saber.

A maioria dos professores são licenciados, tendo portanto adquirido na Universidade a sua formação inicial. Concluir que com esta etapa estão formados, é errado. Concluir que, se não estão formados é porque a Universidade não cumpriu, ou não sabe cumprir o seu papel, é tanto ou mais errado. Primeiro, para ficar aprovado, basta a um aluno que "saiba" 45% do que lhe foi ensinado; depois, ensinar requer um espaço de "maturação" do conhecimento e por fim a Formação é um processo que em si mesmo significa crescimento continuado que em certas alturas implicará fases críticas de reconversão ou requalificação. Estamos, certamente, numa dessas alturas em que docentes dos ensinos Básico e Secundário manifestam alguma insegurança face aos desafios da Nova Reforma do Sistema Educativo e muitos deles voltam-se para a "sua Faculdade", onde, apesar de alguns acharem que a Universidade não tem nada para lhes oferecer, muitos sentem que não aproveitaram ainda tanto quanto podiam do que a Universidade tinha e continua a ter.

Foi, consciente destes apelos, aos quais muitos temos respondido no passado, voluntariamente e de forma mais ou menos esporádica e para não continuarmos a dizer de graça que os alunos do Ensino Secundário chegam à

Universidade a saberem cada vez menos, que sentimos a obrigação moral de quebrar o ciclo vicioso e aderimos ao apelo do Programa FOCO. Sentimos que podemos afirmar que, no geral, as centenas de formandos que vieram até nós, saíram melhores profissionais e com vontade de voltar, deixando-nos a sensação de dever cumprido.

Constatamos que a oferta de Acções de Formação em Química, a nível nacional, foi mínima quando comparada com outras. Não houve nesta área a "caça aos financiamentos". É que não é fácil! Aliás, não há dinheiro que pague as experiências administrativo-burocráticas negativas porque passámos. Os centros de formação têm, no entanto, que dispor de meios financeiros para cobrir os custos e as Universidades, nos actuais contextos de financiamento, não podem desviar o dinheiro que não têm, da formação dos seus alunos regulares e a formação contínua de professores do ensino não superior ainda não constitui um esquema regular nas universidades.

Têm, certamente, relevância, Centros de Formação de Associações de Escolas ou de Professores, mas alunos e professores, depois de membros de uma pequena comunidade, são cada vez mais cidadãos do Mundo e à especificidade de formação que aqueles possam oferecer, tem que se associar a formação Universitária. Mas as Universidades distam das Escolas, e não são muitas, tal como serão poucos os que sabem formar professores de Química. Por isso tentaremos encontrar uma forma eficaz de chegar melhor, a mais!

Filomena Camões (FCUL)

# PLÁTANO EDITORA

A PLÁTANO EDITORA e o Prof. VÍTOR M. S. GIL, têm a satisfação de anunciar que vão publicar os livros de Química para o Ensino Básico e Secundário, num projecto articulado verticalmente do 8.º ao 12.º Ano e **de acordo com os novos programas.**

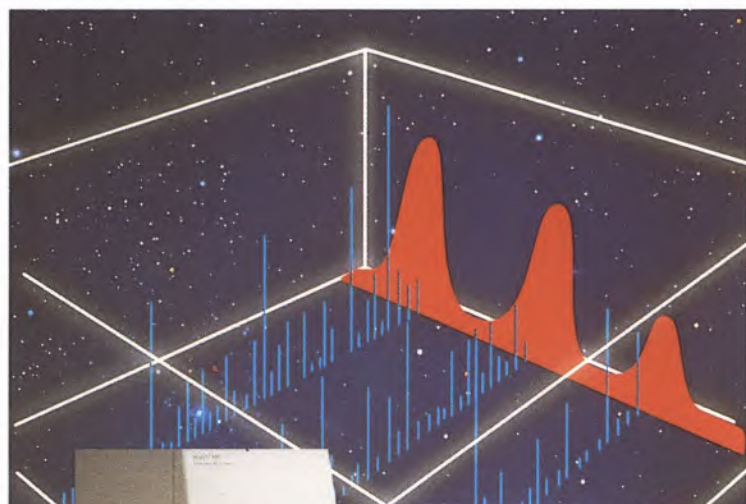
## QUÍMICA DIA A DIA 8.º Ano Aventuras em Química

*Dois volumes associados para uma aprendizagem integrada, divertida, ajustada e eficaz.  
Apoiados por um pequeno livro do Professor.*

## QUÍMICA 10.º Ano

Brevemente receberá  
os seus exemplares oferta

# Novo equipamento Waters -"Integrity System"



"integrity" eliminou a tradicional complexidade desta técnica e permite obter respostas de forma rápida e simples. A optimização do sistema e a gestão dos resultados simplifica-se enormemente graças ao Software integrado do "Millennium Chromatography Manager", o qual permite analisar as amostras por UV/VIS ou MS num mesmo e acessível formato. O novo sistema "Integrity" WATERS dispõe de todos os recursos de detecção que é preciso para a identificação e confirmação de compostos e as ferramentas de validação imprescindíveis para cumprimento da GMP/GLP.

## Identificação e confirmação de compostos por meio de detecção por fotodiodos e espectrometria de massas integradas.

O novo sistema WATERS "integrity" oferece todo o potencial analítico da HPLC com detecção por fotodiodos e espectrometria de massas, integradas num mesmo equipamento.

Esta combinação LC-MS, apresentada pela primeira vez como sistema de bancada, permite um acesso fácil e directo da HPLC à espectrometria de massas

### **Não é necessário ser um especialista em MS**

O utilizador não tem que ser um especialista em MS para obter toda a informação espectral das suas amostras. O sistema



Para mais informações consulte o representante em Portugal:

**Labometer - Sociedade Técnica de Equipamento de Laboratório, Lda.**

Rua Duque de Palmela, 30 1º F/G — 1200 Lisboa

Tel. (01)353724 - Fax (01)3525066

# Seja exigente na sua escolha



## C E R T I F I C A T E

**DQS Deutsche Gesellschaft zur Zertifizierung  
von Qualitätsmanagementsystemen mbH**  
(German Association for the Certification of Quality Systems)

hereby certifies, that the company

**E. Merck Darmstadt  
Unternehmensbereiche Chemie / Labor  
Werke Darmstadt und Gernsheim**

has implemented and now maintains a  
**quality system.**

A quality audit performed by DQS has verified that  
this quality system fulfils the requirements of the following standard:

**DIN ISO 9001**

Quality systems  
Model for quality assurance in design/development, production,  
installation and servicing;  
(identical with ISO 9001 : 1987, EN 29 001 : 1987)

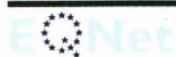
Certificate Registration No.: 39 636; 39 638; 39 639; 39 641; 39 642;  
39 643; 1610; 1611; 1612; 1751; ZUS; LC

Frankfurt am Main, October 14, 1993

  
PRESIDENCY

  
MANAGING DIRECTOR

Offices: D-60433 Frankfurt am Main, August-Schanz-Straße 21 D-10787 Berlin, Burggrafenstraße 6



## MERCK... O seu parceiro de Qualidade

Merck Portuguesa Lda.  
R. Alfredo da Silva, 3-C  
1300 LISBOA  
Telf. 362 14 34  
Fax. 362 14 45