

QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Expansão da Unidade
de Refinação
da Petrolgal

Crude Tall-Oil

Deteção de Solutos
em Cromatografia
Iónica

Tratado da Esfera
D. JOÃO DE CASTRO



UV-VIS

A new force
in analytical
instrumentation



ABSORÇÃO ATÓMICA



pH / I.S.E.
TITULADORES
KARL FISCHER



FTIR

PARA MAIS INFORMAÇÃO OU PARA RECEBER GRÁTIS O NOVO
CATÁLOGO GERAL ORION 1995 CONSULTE A:



ATI - UNICAM PORTUGAL, SISTEMAS ANALÍTICOS
R. GONÇALVES CRESPO, 22A - 2795 LINDA-A-VELHA
TEL.: 01-414 24 80 / 88 FAX: 414 20 06

ORION
MATTSON
UNICAM
RUSSELL
CAHN

QUÍMICA

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Na capa:
Sines, Petrogal

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 57 - Abril-Junho 1995

Redacção e Administração
Avenida da República, 37 - 4.ª 1050 LISBOA
Telefone: (01) 793 46 37 - Telefax : (01) 795 23 49

Director
Luís Paulo S. N. M. Rebelo

Directores-Adjuntos
Maria Helena Adão, Hermínio Diogo, Jorge Lampreia
Benilde J. V. Saramago, Pedro C. Simões

Redactora
Helena Pais Costa

Direcção Gráfica
Luís Moreira

Secretária de Redacção
Cristina Campos

Comissão Editorial
Rita Delgado (IST),
Luís Rocha San Miguel (RAR, S.A.)
Maria Gabriela Cepeda Ribeiro (UM),
José A. Martinho Simões (FCUL)

Colaboradores
António Amorim da Costa (UC), João Paulo Leal (ICTN)
Manuel E. Minas da Piedade (IST)
Mário Nuno Berberan e Santos (IST)

Publicidade

DIRECÇÃO:
Maria Helena Adão

COLABORADORES:
Manuel Alexandre Branquinho, Gonçalo Moreira Guerra
Maria da Conceição Mesquita, José Ferreira Pinto

Fotocomposição e tratamento de texto
Cristina Cardoso

Execução Gráfica
FACSIMILE, Offset e Publicidade, Lda.
Rua dos Lagares D'El Rei, Lote 1481, r/c Dtº, Tel.: 847 56 37
1700 LISBOA

Tiragem: 3800 exemplares

Preço avulso: 1500\$00

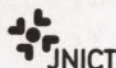
Assinatura anual-quatro números:
5000\$00 (Continente, Açores, Madeira e Macau)
6000\$00 (Estrangeiro / via aérea)

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
7 notícias IUPAC

artigos

- 8 Expansão da Unidade de Refinação da Petrogal em Sines
BILL COLEMAN, GEORGE BUKOTA
- 13 *Crude Tall-Oil:*
Uma significativa fonte em ácidos gordos e resínicos
JOSÉ MANUEL F. NOGUEIRA
- 22 A Epistemologia da Química e a estrutura e lógica dos seus discursos
DUARTE DA COSTA PEREIRA

ensino

- 32 A Química na Europa. Sucessos no passado e direcções para o futuro
A. ROMÃO DIAS

antologia

- 36 Tratado da Esfera
D. JOÃO DE CASTRO

técnicas experimentais

- 38 Detecção de solutos em cromatografia iónica
J. COSTA PESSOA

- 54 novos produtos

opinião

- 63 O resmungar de um professor esgotado

software

- 65 Análise do programa Sirius

- 68 publicações

Ciência através da Europa

O QUE ACONTECE AO SEU LIXO?

Durante o mês de Março mais de 100 escolas em toda a Europa tomaram parte numa *workshop* de ciências e compartilharam resultados sem sair da zona da sua cidade! Nas últimas quatro semanas os alunos analisaram o lixo produzido nas suas casas e nas suas escolas e recolheram informação sobre como é que o lixo é tratado na comunidade em que habitam. Os alunos destas escolas tomam parte no desenvolvimento da unidade "Lixo doméstico", a última unidade produzida pelo projecto "Ciência através da Europa".

Durante esta semana (de 13 a 18 de Março) os alunos permutaram informação com outros alunos em outros países europeus. Muita desta permuta teve lugar por meio de telefax, alguma por correio electrónico, mas para uma escola da Ucrânia o sistema postal foi o único meio de comunicação.

A 23 de Março, muitos dos professores envolvidos no projecto encontraram-se para uma *workshop* de dimensão europeia. Os grupos — a trabalhar em Portugal, França, Alemanha,

Itália, Holanda, Espanha, Polónia, Eire e Inglaterra — compartilharam informação ao longo do dia por telefax e por correio electrónico. Esta *workshop* de dimensão europeia recebeu apoio da União Europeia. Em Portugal realizou-se na sede da Sociedade Portuguesa de Física e Sociedade Portuguesa de Química, em Lisboa, com alunos e professores de sete escolas. A participação portuguesa estendeu-se ainda até à Irlanda, onde a Dra. Maria da Luz Castro, da Escola Secundária D. Dinis, em Lisboa, interveio na sessão realizada em Cork, relatando o trabalho com a utilização das unidades nesta escola.

A equipa do projecto "Ciência através da Europa", formada por professores de nove países europeus, integra três professoras portuguesas sob a coordenação da Prof. Mariana Pereira, da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Este projecto é uma realização da Association for Science Education (ASE, em Inglaterra), com apoio da BP. Cada unidade — disponível em 11 línguas, entre as quais o português — permite um novo tipo de trabalho. Ao longo dos últimos quatro anos mais de 500

escolas de 21 países europeus registaram-se na base de dados, subjacente à rede do projecto, para permutarem informação e opiniões relacionadas com questões científicas de interesse comum. As seis unidades produzidas até agora focam uma variedade de questões que vão de temas próximos da pessoa ou do local onde habitam, a temas mais globais. Os títulos destas unidades são: "Chuva ácida", "A utilização da energia em casa", "Energias renováveis", "A água que bebemos", "O que é que comemos" e "O impacto do aquecimento global".

Atendendo à actualidade e à pertinência dos temas é possível alargar o contexto das aulas de ciências a outras disciplinas e evidenciar a relevância da ciência no dia-a-dia. Além disso, a comunicação entre os alunos de várias escolas leva ao empenho na realização das tarefas conducentes ao preenchimento, por comum acordo dos alunos, de um formulário de permuta, numa ou em mais línguas, e à interpretação e ao comentário das respostas escritas num formulário de permuta semelhante enviado por escolas de outros países. Os alunos beneficiam, assim, do envolvimento num projecto que lhes possibilita a comunicação em várias línguas

e lhes permite conhecer as perspectivas de alunos de outros países. Os relatos de alunos recebidos na ASE provêm de países diversificados, desde a França à Alemanha, passando pela Eslovénia e pela Rússia. A *Newsletter* do projecto publicou, mais de uma vez, relatos de trabalhos realizados em Portugal evidenciando que o estudo dos temas científicos ganha significado e desperta interesse. Os professores também têm comentários muito positivos acerca do projecto. Por exemplo, uma professora da Escola Secundária Santa Maria, em Sintra, relata que "o projecto motiva os alunos e cria condições para lhes proporcionar a compreensão dos factores que afectam as estruturas sociais, com vista à procura de uma melhor qualidade de vida — porque o futuro de hoje está "nas mãos" dos nossos alunos".

Para mais informação sobre o projecto contactar: Evelyn van Dyk, Science across Europe, ASE, College Lane, Hatfield, Herts, AL10 9AA, Inglaterra; Fax 00-44707-266532, E-mail: Science.across@herts.ac.uk. Ou contactar Prof. Mariana Pereira, DE-FCUL, Campo Grande, C1, 3, 1700 Lisboa, Fax 1-7573624, E-mail: Emariana@skull.cc.fc.ul.pt.

Conferência Mediterrânica sobre Química Analítica

Organizada pelo Grupo Espectroquímico da Real Sociedade Espanhola de Física e Química, vai ter lugar em Córdoba, Espanha, de 5 a 10 de Novembro, a primeira Conferência Mediterrânica de Química Analítica, um fórum de discussão e informação acerca dos mais recentes resultados da pesquisa, investigação e desenvolvimento desta disciplina. Este encontro visa ainda criar novas oportuni-

dades para os jovens cientistas da zona mediterrânica, bem como estimular o progresso da Química Analítica e a sua aplicação prática aos problemas desta zona geográfica.

A conferência, que se reveste de um particular interesse para os espectroscopistas portugueses, contará com diversos simposios abrangendo os seguintes temas: Ensino da Química Analítica; Química

Analítica e Ambiente; Análise Agrícola e dos Alimentos; Química Geo-analítica e Beneficiação de Materiais; Análise Bio-médica, Arqueometria e Preservação de Objectos de Arte e Garantias de Qualidade e Harmonização de Procedimentos.

Em paralelo decorrerão pequenos cursos, sessões especiais sobre os temas mais importantes e uma exposição de instrumentos, estando igual-

mente previstas diversas actividades lúdicas, nomeadamente uma visita a Granada.

Mais informações poderão ser obtidas junto do Prof. Alfredo Sanz-Medel, Departamento de Física e de Química Analítica, Faculdade de Química, Universidade de Oviedo, C/ Julian Claveria, s/n, 33006 Oviedo, Espanha (tel. 00 34 9 8 5103477/76, fax 00 34 9 8 5103125).

Outros Encontros

- "International Conference on Atmospheric Ammonia: Emission, Deposition and Environment Impacts" - 2 a 4 de Outubro, NETCEN, Culham, Oxford, Inglaterra. Contacto: Dr. D.D. Lee, AEA Technology, NETCEN, Culham, Abingdon, OX14 3DB, UK, tel. 00 44 235 463130, fax 00 44 235 463005.

- "Third Asian Conference on Analytical Sciences" - 20 a 24 de Agosto, Seul, Coreia. Contacto: Prof. H. Kim, Secretariat, ASIANALYSIS III, Dept. of Chemistry, College of Natural Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, tel. 00 82 2 8806638, fax 00 82 2 8891568.

- "International Symposium on Soil-Source and Sink of Greenhouse Gases" - 14 a 30 de

Setembro, Nanjing, China. Contacto: Prof. G.X. Xing, LMCP, Institute of Soil Sci., Chinese Academy of Sciences, PO Box 821, Nanjing, República Popular da China (fax 00 82 25 3353590).

Euro Food Chem VIII

Em referência à notícia publicada no último número de Química, lembramos que são aceites "posters" até 1 de Agosto.

Errata

No último número do "Química", na pág. 64, em vez de "Departamento de Química" leia-se "Departamento de Química, Faculdade de Ciências do Porto, 4050 Porto".

Regulando o "Cyberspace"

Com certeza já ouviu falar da Internet. Através deste sistema milhões de pessoas podem actualmente comunicar entre si, bastando-lhes para isso ter um computador ligado à rede Internet. Consultas a bases de dados localizadas a vários quilómetros de distância, enviar artigos ou outros trabalhos directamente do seu computador, ou simplesmente enviar uma "carta" a um colega vivendo algures na Austrália, tudo isso é possível através da Internet.

O que talvez poucas pessoas saibam é o que é na realidade a Internet? Quem a dirige e como?

Qual o seu grau de utilização? Um artigo recentemente publicado na revista *Science* (268 (1995) 628) aborda estas questões e outras mais. A rede Internet é, desde 1992, "administrada" por uma Sociedade não lucrativa que integra vários dos investigadores que ajudaram a implementar o sistema. Segundo o artigo, o número actual de computadores ligados à rede (os chamados "hosts") é de cerca de 5 milhões, com uma taxa de crescimento estimada em 9 a 12% ao mês (em 1983, o sistema contava apenas com 200 "hosts"...). O problema é que esta "explo-

são" começa a ameaçar o próprio sistema pensando-se que ele colapse por volta do ano de 1997! Uma das razões principais reside no próprio processo que é utilizado actualmente para enviar informação entre dois "hosts": ela é partida numa série de pequenos "pedaços", cada um deles numerado, que em seguida são enviados independentemente para o seu destino, onde as peças se juntam de novo na sua forma original. Com raras excepções, esta informação é sempre dirigida através de computadores centrais (designados por "big brothers"...), que os fazem chegar ao destino final, normalmente nunca pelo caminho mais rápi-

do. Ora acontece que estes computadores começam eles próprios a não ser capazes de dar resposta ao aumento de informação registado nos últimos anos. Possíveis soluções foram apresentadas pela Sociedade Internet, que se pensa poderem resolver parcialmente o problema.

Outras questões com que o sistema se defronta hoje apresentam solução técnica bem mais difícil segundo o afirmado no artigo: problemas de ordem cultural, legal e social, e que para os quais a Internet e os investigadores mais directamente ligados a ela não se encontram preparados para responder.

A Química do daltonismo de John Dalton

Dois séculos atrás, em 1794, o químico John Dalton referiu-se à sua própria impossibilidade em distinguir certas cores numa aula dada na Sociedade Literária e Filosófica de Manchester. Desde então, o nome "daltonismo" tem sido usado em muitas línguas para descrever essa incapacidade. Tal como o seu irmão, Dalton confundia a cor escarlate com o verde, e a cor rosa com o

azul. Segundo o célebre cientista essa cegueira de cores dever-se-ia ao facto de o corpo vítreo nos seus olhos se encontrar colorido de azul absorvendo selectivamente os comprimentos de onda mais elevados. Por pedido expresso do próprio, foi feito um exame post-mortem aos seus olhos que revelou que os corpos vítreos se encontravam perfeitamente transparentes. Uma

explicação para a incapacidade de Dalton foi recentemente apresentada por uma equipa de investigadores do Departamento de Genética Molecular do Instituto de Oftalmologia da Universidade de Londres na revista *Science* (267 (1995) 984). Analisando o ADN de amostras de tecido dos olhos preservados de Dalton, os resultados indicam que, ao contrário do admitido por

outros autores, o químico inglês era um deuteranopo (isto é, um indivíduo que apresenta a impossibilidade de distinguir cores verdes), faltando-lhe um dos três tipos de fotopigmentos que se sabem hoje em dia existirem na retina de um ser humano. O fotopigmento em falta na retina de Dalton é responsável pela absorção nos comprimentos de onda médios.

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



Biblioteca da SPQ



A Biblioteca da SPQ, situada na Sede (Av. da República, 37 - 4º 1050 Lisboa) está a ser reorganizada. Para além de se ter renovado a decoração e parte do mobiliário, encadernaram-se as publicações da Sociedade (*Revista de Química Pura e Aplicada*, *Revista Portuguesa de Química*, *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, ver fotografia). Também os livros foram reclassificados e tem-se vindo a comprar obras de Química, sobretudo antigas, em número considerável. Indicam-se em seguida algumas das obras adquiridas: *Memórias da Academia*

das Ciências de Lisboa (desde o nº 1, de 1780); A. Ferreira da Silva, separata autografada do artigo *Sur la constitution des dérivés métalliques de l'acétylène* (1913); J.J. Rodrigues, *Estudo sobre as bases fundamentais dos Novos Pesos Atómicos e suas relações físicas mais notáveis*, Lisboa, 1867, Álvaro J.S. Basto, *Lições de Estereoquímica*, 2ª ed., Coimbra, 1901, Álvaro J.S. Basto, *Introdução à theoria da dissociação electrolytica*, Coimbra, 1897, Júlio M. de Oliveira Pimentel, *Lições de Chymica Geral*, Tomo segundo, Lisboa, 1851, J. de Andrade Corvo, *Chimica Popular*, 1881; A. da Silva Vieira, *Synonymia Chimico-Pharmaceutica*, Porto, 1886; J.R. Guedes, *Curso*

de Chimica Elementar Professado no Collegio Militar, Lisboa, 1863; A. Luiz Lopes, *Aguas Minero-Medicinaes de Portugal*, Lisboa, 1892; J. Ignácio Ferreira Lapa, *Technologia Rural ou Artes Chimicas, Agricolas e Florestais*, Lisboa, 1874; *Livro de ouro, Centenaire de Marcellin Berthelot*, Paris, 1929; A. Wurtz, *Dictionnaire de Chimie*, Paris, 1868 (7 vols.).

A biblioteca dispõe também de muitos compêndios, manuais de laboratório e livros de exercícios dos ensinos secundário e superior.

Renova-se o pedido aos sócios para que ofereçam um exemplar das suas obras à Biblioteca da SPQ.

GLUPOR I

1ª Reunião Internacional do Grupo da Química dos Glúcidos da Sociedade Portuguesa de Química

Fundação Calouste Gulbenkian – 26-30 de Setembro de 1995



O programa científico desta reunião tem a colaboração de industriais e académicos especialistas em protecção ambiental, biomassa e energia, em temas afins das indústrias alimentar,

agroquímica e farmacêutica, nomeadamente na preparação de agentes antivirais e no encapsulamento e vectorização de medicamentos por meio de liposomas. Como conferencistas temos a participação de representantes da RAR, SUGAR PROCESSING RESEARCH INSTITUTE, RIOPELE, HOECHST PORTUGUESA, BASF, CIBA-GEIGY, entre outras empresas. A presença de cientistas provenientes de França, Inglaterra,

Suíça, Alemanha, Itália, Espanha, Holanda, Suécia, Estados Unidos da América do Norte e vários países da América do Sul, para além de cientistas portugueses das Universidades do Minho, Aveiro, Beira Interior, Coimbra, Universidade Nova de Lisboa, Universidade Técnica de Lisboa e Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, será uma oportunidade excelente para uma interacção científico-industrial entre académicos e

industriais portugueses e estrangeiros.

Informações sobre a inscrição e programa detalhado deste Encontro:

Dr. Amélia Pilar Rauter, Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, Edifício C1, 5º Piso, Campo Grande, 1700 Lisboa.

Fax: 351-1-3150328

2ª Conferência de Química Inorgânica

Realizou-se em Monte Real (Leiria), nos dias 7 e 8 do passado mês de Abril, a 2ª Conferência de Química Inorgânica, sob o tema: *Controlo Molecular da Reactividade Química*. Contou com 115 participantes, provenientes de todas as Universidades e Centros de Investigação do país com actividade na área de química inorgânica, alguns espanhóis (de Santiago de Compostela) e alguns professores do ensino secundário da região. Para além das comunicações em painel, destacaram-se as conferências plenárias dos convidados estrangeiros: K. Vrieze (Amsterdão, Holanda) e P.

Jacobs (Lovaina, Bélgica), dos convidados nacionais: Fernando Pina (FCT-UNL, Lisboa), Manuel Almeida (INETI, Sacavém), Ana Martins (IST-UTL, Lisboa) e João Rocha (Univ. Aveiro) e as curtas comunicações orais de catorze cientistas (sobretudo jovens).

A modalidade que vem sendo adoptada para esta Conferência – dois dias num hotel num local do interior do país, fora de qualquer Centro de Investigação ou Universidade – tem tido bastante aceitação por parte da comunidade dos químicos inorgânicos, que têm participado activamente em grande

número, tornando-a um polo de discussão e convívio.

Como vem sendo habitual realiza-se durante estes encontros a reunião da Divisão. Na Reunião deste ano elegeram-se os representantes para o próximo biénio: Maria Helena Garcia (FCUL), para o cargo de presidente, e Maria Paula Robalo (UE) para o cargo de Secretária. O Prof. Romão Dias referiu a necessidade da Divisão se debruçar sobre o problema da nomenclatura em Química Inorgânica, tomando como ponto de partida o "Red Book" (Livro de Nomenclatura da IUPAC) e, ainda, sobre a defini-

ção da componente de Química Inorgânica das licenciaturas de Química e de Engenharia Química. Estas propostas tiveram aceitação geral, ficando criada uma equipa que se irá encarregar dos problemas de nomenclatura, formada pelos professores Carlos Romão (CTQB/IST), Rui Teives (ICTN) e Maria Clara Magalhães (UA). Acrescentou-se ainda o nome do Prof. Adélio Machado (FCUP), que não se encontrava presente, por já possuir uma tradução do "Red Book" em fase final.

A próxima Conferência será realizada em Abril ou Maio de 1997 em local a designar.



Congresso Erasmus A Química na Europa: Balanço e Perspectivas

Organizado pela École Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, e com o apoio da Comissão das Comunidades Europeias, realizou-se em 23 e 24 de Março em Lyon (França) um congresso sobre o ensino da Química na Europa, e as suas relações com o programa Erasmus da União Europeia (mobilidade de professores e alunos entre universidades).

Foram apresentados e discutidos os vários sistemas nacionais de ensino da Química (Licenciatura e pós-graduação). Foi também efectuado um balanço do programa Erasmus, no âmbito da Química. Organizaram-se ainda grupos de discussão sobre vários tópicos: i) Equivalências ii) Conteúdo comum das licenciaturas em Química iii) Química e Emprego iv) Mobilidade de Professores v) Papel das Sociedades Nacionais de Química na promoção do ensino da química nível europeu vi) Como influenciar a percepção da Química.

No discurso de Abertura, o Prof. Wilke (Max-Planck Institut, Mülheim) expôs os seus pontos de vista quanto ao ensino da Química, tendo sublinhado que a Química continua a ser uma ciência experimental, dando o exemplo de um catalisador homogéneo enantioselectivo descoberto por acaso, e imprevisível teoricamente, dada a sua complexidade. Tal catalisador, obtido sem nenhuma aplicação em vista, é hoje usado na síntese industrial de um anti-inflamatório, o que ilustra a correcta relação da química básica com as aplicações. O prof. Wilke referiu ainda a necessidade de os alunos aprenderem casos históricos da Química, e.g. Haber-Bosch, Ziegler,...., que permitem exemplificar o caminho que vai da química básica aos processos industriais. Defendeu ainda que o estudante deve ser levado a pôr por si as questões relevantes, e a procurar ver quais as aplicações práticas. Mostrou-se

ainda contra a obtenção de muita informação (espectros, etc) para um dado problema (dados relevantes vs. dados em quantidade). Finalmente, e visto continuar a Química a ser uma ciência empírica, salientou não ser desejável descuidar a técnica laboratorial individual.

O relator do grupo "Licenciaturas em Química", Prof. Kempa (RU), apresentou a sua síntese dos relatórios nacionais, tendo concluído que as licenciaturas são em termos gerais bastante próximas, quer no teor das disciplinas, quer no peso dado à teoria e às aulas laboratoriais. Em especial, há grande semelhança no que se refere às Químicas Orgânica, Inorgânica e Física. Já a Química Analítica tem importância variável, sobretudo na sua componente laboratorial, sendo a distribuição mais comum nesta de 20% para a teoria e de 80% para os laboratórios. Também a Bioquímica tem importância variável (muito reduzida no sistema

anglo-saxão). Os cursos tendem a ser de 4 anos, com uma fase básica (2 anos), onde são ministradas várias matérias gerais (Matemática, Física, Química, esta última representando 25-50% do tempo) e uma fase final (2 anos), apenas de Química, em que o estudante se especializa através de disciplinas de opção e de um projecto de investigação (1 semestre a 1 ano). As disciplinas de opção não são as mesmas em todas as universidades, e reflectem a composição do corpo docente e até tradições nacionais (países com indústria química e farmacêutica vs. países agrícolas). O trabalho laboratorial é sempre importante, representando 40-70% na fase inicial e ca. de 50% na fase final. Como comentários/recomendações finais, o relator referiu a pouca atenção dada aos aspectos: i) capacidade de comunicar ii) línguas estrangeiras iii) uso de computadores iv) economia e gestão v) trabalho em equipa.

Julabo



**BANHOS
TERMOSTÁTICOS
CIRCULADORES
PARA AS
APLICAÇÕES
MAIS EXIGENTES**

-90°C a + 400°C

**CAPACIDADES
ATÉ 36 LITROS**

CAUDAIS ATÉ 24 l/min.

PRECISÃO ATÉ 0,01°C

labNORMA

SEDE: Rua Infanteria Dezasseis, 41-2º - 1250 Lisboa
Telf.: (01) 384 01 26/7 - Fax: (01) 385 62 62
DEL. NORTE: Rua Fonseca Cardoso, 39 S/Lj Esq. 4000 Porto
Telf.: (02) 208 40 03/4 - Fax: (02) 208 40 05



Referiu ainda não parecer ser desejável substituir os sistemas de ensino nacionais por um sistema de ensino único para a União Europeia; contudo, para facilitar a mobilidade intra-europeia, deve existir consenso sobre o núcleo comum, a definir no futuro.

O ensino europeu ao nível pós-graduado foi apresentado pelo Prof. Ross (Irlanda). Verifica-se neste nível uma grande variação na idade com que os estudantes terminam a sua pós-graduação, indo dos 24 aos 32 anos (ou mais), consoante os países. Na maioria dos casos dura 4 anos (doutoramento), havendo nalguns a possibilidade de mestrado (ca. de 2 anos). Em certos casos, a frequência de aulas (ano escolar) é obrigatória, noutros não. Em muitos casos os estudantes são ao mesmo tempo docentes em cursos de licenciatura (aulas práticas), o que lhes permite pagar total ou parcialmente os seus próprios estudos. Apesar das formações não serem semelhantes, o nível final (mestrado, doutoramento) não é muito distinto, e a mobilidade é possível.

Recomenda-se que as aulas sejam parcialmente em inglês (para facilitar a mobilidade), que seja dada maior importância ao título de Químico Europeu, e que sejam realizados esforços para que a Indústria (e o Estado) recebam de forma especial os doutores (pela criação de categorias distintas das dos Licenciados).

Coube a H. Dieck (Alemanha) o balanço do Programa Erasmus, cuja duração foi de 8 anos. Verificou-se que o número de estudantes e docentes envolvidos foi muito reduzido, em termos percentuais. Isto resultou em parte do pequeno número de instituições envolvidas (das ca. de 1500 elegíveis). Outra crítica à concepção do Programa foi a de que a permanência num segundo país não é suficiente para criar uma "atmosfera" europeia. A análise dos fluxos de estudantes mostrou que o Reino Unido era o maior atrator, o que levou um participante a dizer ser este programa "Language driven" e não "Science driven", como se esperaria. Falou em seguida o Prof. Romão Dias (Portugal) sobre as "Novas Necessidades em Matéria de Educação", como consequência da massificação recente do ensino superior (v. texto integral na pág 32, bem como o relatório

sobre Portugal por A.R. Dias e H. Garcia a publicar no próximo número). O grupo sobre o "conteúdo comum das licenciaturas em Química" concluiu pela necessidade de uniformizar os períodos escolares (semestres, de preferência), o método de classificação, bem como as matérias mínimas a ensinar em cada uma das sub-áreas da Química. Considerou-se ainda ser necessária a criação de uma base de dados sobre as Universidades Europeias, onde se incluam pormenores como as condições de admissão e os métodos de avaliação. O Prof. Hamelin (França) interveio para dizer, muito justamente, que há três níveis distintos de ensino da Química: i) Química no ensino secundário - não deve ser preparatória do ensino superior, pois é Química para o Cidadão. Nesse sentido, deve focar sobretudo as aplicações e menos a teoria, muito abstracta ii) Química Especial (Medicina, Engenharia, etc), que é necessário examinar caso a caso iii) Química para químicos.

No grupo sobre "Papel das Sociedades Nacionais de Química na promoção do ensino da Química a nível europeu", coordenado pelo Prof. Donnet (França) apenas se encontravam oficialmente representadas três sociedades da União Europeia (SFC-França, RSC-RU, SPQ-Portugal), para além da Soc. Polaca de Química, como observadora. Depois de cada sociedade referir as suas actividades no domínio da Educação, foi discutida a Sociedade Europeia de Química, criada ad-hoc por um grupo de químicos de vários países. As Sociedades Nacionais de Química, e os participantes em geral, manifestaram reservas quanto a uma tal Sociedade, por ter sido criada à margem das Sociedades Nacionais e dos órgãos supranacionais (FECS, ECCC, etc). Foi mencionada a criação de uma Revista Europeia de Química, em cujo capital poderiam participar as Sociedades Nacionais, de tal modo que nenhuma pudesse ser maioritária. A SPQ propôs a criação de uma revista europeia de Educação em Química análoga ao Journal of Chemical Education (American Chemical Society), o que foi recebido com alguma reserva, tendo sido proposto que começasse por ser um suplemento dos periódicos das Sociedades Nacionais.

O grupo de discussão sobre

"como influenciar a percepção da Química", coordenado pelo Prof. Donnelly (Irlanda) salientou, nas suas conclusões, que há duas percepções distintas a considerar, i) A percepção da Química ii) A percepção do químico. Recomendou a criação de um grupo europeu, a ser apoiado pela Comissão Europeia, que deverá coordenar os esforços das Sociedades e Associações Industriais Nacionais. Este grupo deverá coligir e analisar os referidos esforços, para depois apresentar propostas aos níveis Europeu, Nacional e institucional. Pontos a considerar são desde já os seguintes:

i) Proporcionar aos Professores do Ensino Secundário a participação em programas de investigação

ii) Tornar mais atractivos os programas do Ensino Secundário, estimulando a criatividade dos alunos

iii) Rever os vencimentos dos Professores do Ensino Secundário

iv) Fornecer aos jornalistas as "boas notícias" da Química, para que estes não noticiem apenas as "más" (e muitas vezes mal).

O grupo da discussão sobre "Emprego", emitiu as seguintes recomendações:

i) Incorporar nas licenciaturas elementos que proporcionem competências em comunicação, liderança, gestão e trabalho em equipa.

ii) Favorecer a realização de estágios profissionalizantes num outro país

iii) Formar base de dados (Internet) sobre emprego a nível europeu

iv) Que a indústria química europeia, a maior do mundo, mantenha a sua investigação na Europa

Na sessão final, o Dr. Mitchell (DG XXII, Comissão Europeia) apresentou o novo programa SOCRATES, a lançar brevemente (Junho 95). Este programa vigorará até 1999, e terá ao seu dispor cerca de 850 milhões de ECU, com a seguinte repartição: Ensino Superior (ERASMUS) 55%; Ensino Secundário (COMENIUS) $\geq 10\%$; Medidas horizontais $\geq 25\%$. Quanto ao novo programa ERASMUS, conterà agora duas medidas distintas: 1) Tal como anteriormente, a promoção da mobilidade física de docentes e estudantes: 70%, (há actualmente 150 000 pedidos)

2) Atendendo a que mais de

90% dos alunos não são deslocados entre países, há agora uma verba destinada a melhorar o carácter europeu das licenciaturas (30%). Seguiu-se o Prof. Herrmann (Alemanha) que se referiu às "medidas e actividades a aplicar para a cooperação inter-universitária", tendo apresentado onze recomendações:

1) Ajustar o núcleo curricular (Químicas Orgânica, Inorgânica e Física) a nível europeu

2) Definir padrões de doutoramento também comuns

3) Alargar os programas de mobilidade de ao nível do doutoramento

4) Melhorar os contratos inter-universitários

5) Acertar a duração das licenciaturas (2+2=4 anos) e dos doutoramentos (2-3 anos) (A este respeito, referiu ainda o exemplo americano de excelentes universidades sem programas de doutoramento para defender que nem todas as universidades deverão conceder doutoramentos)

6) Uniformizar a organização das licenciaturas em semestres (com início em meados de Setembro)

7) Apoiar a investigação científica

8) Usar o inglês sempre que possível. Este ponto suscitou viva oposição de muitos participantes franceses. No outro extremo, houve quem defendesse que as próprias aulas e livros de texto de licenciatura deveriam ser exclusivamente em inglês.

9) Definir o impacto da indústria na educação

10) Estudar a uniformização (ou métodos de compensação) dos sistemas de propinas

11) Os estudantes com formação em duas Universidades deverão fazê-lo de forma complementar, por forma a estimular o conhecimento interdisciplinar. (A este respeito defendeu a disciplina de Biologia como obrigatória na fase básica da licenciatura).

Como apreciação global, pode dizer-se que não se tratou de "mais um Congresso". Foi, pelo contrário, um encontro excelentemente organizado e conduzido, e de que resultaram propostas e conclusões a ter muito seriamente em conta, pois virão a influenciar o futuro da Química na Europa.

M.N. Berberan e Santos
(Secretário Geral Adjunto da SPQ)



Próximos Simpósios IUPAC

Aqui divulgamos uma vez mais, pelo interesse que possam despertar aos leitores deste Boletim, o calendário dos próximos simpósios, conferências e outros encontros apoiados pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada):

1995:

• 21 a 25 de Agosto - "12th International Symposium on Plasma Chemistry" - Universidade de Minnesota, EUA

Possibilita a participação num Summer School, entre 17 e 19 de Agosto, workshops e exposições sobre o mesmo tema. É patrocinada pela American Physical Society. Durante este simpósio serão atribuídos dois prémios destinados a galardoar trabalhos científicos e cientistas que se tenham distinguido nesta área. Os custos de participação serão, em USD, de 325/75 (só simpósio, preço geral e para estudantes, respectivamente), 150 para workshop, 425 para simpósio e workshop, 850 para Summer School e 300 para Summer School - estudantes. As inscrições deverão ser feitas o mais tardar até 25 de Julho, pelo tel: 612 626 2259 ou pelo fax 612 626 1632.

• 4 a 8 de Setembro - "Simpósio Internacional sobre Polimerização Iónica" - Istambul, Turquia

Para além de um riquíssimo programa científico e da participação dos mais reputados especialistas internacionais nesta temática, existe ainda a possibilidade de participar num interessante programa social e turístico. As taxas de inscrição são

de USD 385 (110 para estudantes e 70 para acompanhantes), não estando incluídos alojamento, refeições, banquete nem visitas. Os interessados deverão inscrever-se até 15 de Agosto, pelo tel. 00 90 212 2853241 ou pelo fax 00 90 212 2856396.

• 10 a 16 de Setembro - "Conferência Internacional sobre as Aplicações do Efeito Mössbauer - ICAME 95" - Rimini, Itália

Neste âmbito, destacam-se ainda as "conferências satélite" que se realizam de 28 de Agosto a 1 de Setembro, em Lovaina, Bélgica ("10th International Conference on Hyperfine Interactions"); de 3 a 8 de Setembro em Lübeck, Alemanha ("7th International Conference on Bioinorganic Chemistry") e de 25 a 28 do mesmo mês, desta feita em Padova, Itália ("4th European Conference on Advanced Materials on Process - EUROMAT 95"). A taxa de participação na conferência de Rimini é de 650 000 liras e de 350 000 para acompanhantes e para jovens cientistas até aos 28 anos, e as inscrições poderão ser feitas através do fax 00 39 541 56460.

• 17 a 20 de Outubro - "International Symposium on Assessment of Respiratory Carcinogenic Risk from Occupational Exposure to Inorganic Substances" - Plateau du Kirchberg, Luxemburgo

Este simpósio é organizado por The Edinbourg Centre for Toxicology, com a colaboração da European Association of Metals, sob os auspícios do International Programme on Chemical Safety, do World Health Organization - Regional Office for Europe e da IUPAC, com o o apoio da DG V da

Comissão Europeia. As inscrições, cuja taxa varia de 12 000 a 20 000 Francos Belgas, deverão ser feitas pelos telefones 00 32 2 7756314/00 44 131 4513456 ou pelos faxes 0032 27790523/00 44 131 4513017.

A maioria das comunicações apresentadas nestes simpósios e conferências serão publicadas no jornal oficial da IUPAC, intitulado "Pure and Applied Chemistry", e eventualmente também numa publicação autónoma que reunirá todas estas comunicações. Para informações mais detalhadas e/ou inscrições, devem os interessados contactar o secretariado da IUPAC (Bank Court Chambers, 2-3 Pound Way, Temple Square, Cowley, Oxford, OX4 3YF, UK - Tel.: 00 44 865 747744, fax: 00 44 865 747510.

• 17 a 23 de Setembro - "3º Simpósio Internacional sobre Química Biorgânica" - Dagomys, Rússia

Organizado pelo Instituto Shemyakin-Ovchinnikov da Academia Russa de Ciências, em colaboração com o Centro de Pesquisa Internacional de Imunoreabilitação, o simpósio terá como língua oficial o inglês e o programa científico terá, entre outros, tópicos relativos ao Design Químico de Moléculas Bioactivas, Química Biorgânica da Catalise de Enzimas, Mecanismos de Reconhecimento Biomolecular, Aspectos Químicos da Expressão genética, etc... Os interessados em participar neste simpósio poderão ainda tentar inscrever-se pelo fax 095 310 7007, uma vez que o prazo de inscrições terminou já no dia 1 de Junho. De referir ainda que a taxa de inscrição é de 760 DM para participantes em geral, 280 para estudantes e 320 para acompanhantes.

• 25 a 27 de Outubro - "Forum Internacional sobre Catalise Ambiental 95" - Tóquio, Japão

Este forum visa a promoção da cooperação internacional e a permuta de informação de I&D nas ciências e tecnologias, em particular no que respeite a questões ambientais, globais e locais. Se feitas até 20 de Setembro, as inscrições custarão Y 30 000 (5 000 para estudantes) e, depois desta data, Y 35 000 (em ambos os casos, não está incluído o jantar da conferência). De notar que as conferências plenárias e as comunicações orais serão editadas por Elsevier Science Publishers B.V., de Amsterdão, e algumas das primeiras serão também publicadas no jornal oficial da IUPAC. A língua oficial será o Inglês e, para mais detalhes, o contacto é o prof. Eiichi Kikushi, Dept. of Applied Chemistry, School of Science and Engineering, Waseda University, 3-4-1 Okubo Shinjuku-ku, Tokyo 169, Japan, tel. 00 81 3 32005349, fax 00 88 3 32005349.

• 2 a 4 de Novembro - "6º Congresso Internacional de Automação e Nova Tecnologia nos Laboratórios Clínicos" - Barcelona, Espanha

Em simultâneo, realizam-se ainda a XI Conferência Internacional de Computação em Laboratórios Clínicos e o XIV Congresso Nacional da Sociedade Espanhola de Bioquímica Clínica e Patologia Molecular. As inscrições devem ser feitas até 15 de Agosto, mediante o pagamento de PTS 41 000/35 000/25 000/10 000, respectivamente para participantes em todo o programa, membros da IUPAC e da SEQC, jovens cientistas e estudantes nascidos depois de Outubro de 1965 e acompanhantes. Depois daquela data os preços sofrerão um agravamento de cerca de PTS 5 000 para cada uma das categorias de participantes. O castelhano e o Inglês serão as línguas oficiais. Poderá ser obtida mais informação através do secretariado, Llançà, 51, 08015 Barcelona, Espanha, tel. 00 34 3 8110811, fax 00 34 3 8949034.

SPECTRO
Analytical Instruments



SPECTROFLAME MODULA

ICP para análise simultânea e/ou sequencial de elementos químicos em solução.



SPECTROMERC

Analizador de mercúrio para operação manual, automática ou acoplado a ICP.



SPECTROMASS - ICP

Espectrómetro de massa - ICP para análise de vestígios de elementos e isótopos.



X-RAY

Espectrómetro de fluorescência de energia dispersiva de Raios-X para determinação de elementos químicos em amostras sólidas e líquidas.

EN EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE E ENSAIO, LDA.

Sede: Rua do Real, 1210-A/B - Tels.: (02) 948 69 05 - 948 68 68 948 68 47 - Fax: (02) 948 61 32 MOREIRA - GUARDA • 4470 MAIA
FILIAL: Campo Mártires da Pátria, 110 - 1º - Tels.: (01) 356 04 54 - 352 72 93 - 352 85 41 - Fax: (01) 352 87 52 • 1150 LISBOA

Expansão da Unidade de Refinação da Petrogal em Sines

BILL COLEMAN, GEORGE BUKOTA*

A Petróleos de Portugal - Petrogal, S.A., expandiu recentemente a sua unidade de refinaria em Sines através da criação de um novo complexo industrial estimado em 13 milhões de contos. O objectivo principal com esta expansão foi a de aumentar a capacidade de produção por parte da Petrogal de gasolina de alto rendimento e fuel por cada barril de "crude" refinado. Cerca de 43% da produção total serão destinados a gasolina sem chumbo atendendo ao aumento da procura deste produto em Portugal e no resto da Europa. O novo complexo apresenta como elemento importante uma unidade de alquilação por ácido fluorídrico (sob licença da Phillips Petroleum Company), que permite um enriquecimento no número de octanas de gasolina sem chumbo através da hidrogenação e isomerização de hidrocarbonetos leves demasiado voláteis para serem usados directamente na gasolina. A unidade, com cerca de 60 000 metros quadrados, iniciou a sua produção em Julho de 1994.

Petróleos de Portugal, S.A. (Petrogal) is wringing more high-value gasoline and jet fuel from each barrel of crude feedstock with a \$650 million (U.S.) expansion of its refinery in SINES, Portugal.

Petrogal increased its production of gasoline and jet fuel by 25.5 million barrels per year. This is a jump of 45 percent over production before the refinery expansion. From the new expansion, 11 million barrels, or 43 percent of the total, will be devoted to unleaded gasoline production to meet growing demand in Portugal and the rest of Europa. At the same time, the heavier, less valuable products such as residual fuel and asphalt – once accounting for 52 percent – now account for 34 percent of the refinery product mix.

The key to gain higher processing efficiencies for unleaded gasoline production is the new 5,400-

square meter (58,000 square foot), \$85 million Gasoline Complex.

Major units erected for the refinery expansion included a 35,000 BPSD (barrel-per-stream-day) Fluidized Catalytic Cracker, a 26,000 BPSD Viscosity Breaker, a 45,000 BPSD Vacuum Distillation Unit, two extractive mercaptan columns, an amylene treater, a sulfur recovery system and an 8,000 BPSD alkylolation processing complex.

The refinery expansion began February 1992 and was completed in June 1994.

PHILLIPS PETROLEUM PROCESSES SELECTED

"Our plan was to build a world-scale refinery for domestic and export supplies of unleaded gasoline," said Carlos Pombo Rodrigues, director general of the Sines refinery expansion Project. "One key element in that plan was to select the most cost-effective advanced technology to produce 8,000 BPSD of blending agents for environmental fuel. These processing units would become Petrogal's new Gasoline Complex.



PHOTO BY PHILLIPS PETROLEUM



PHOTO BY PHILLIPS PETROLEUM

"We selected Phillips Petroleum Company's licensed technology for its HF (hydrofluoric acid) Alkylation and Hydrisom units. We use the blending agent (alkylate) produced with these units to boost gasoline octane without the need for adding lead," he said.

Safe Alkylation: A key to profits

Alkylation uses hydrofluoric or sulfuric acid as a catalyst to combine light hydrocarbons too volatile to be used in gasoline. The larger molecules formed in this reaction are used as a high-octane blending agent to boost octane in unleaded gasolines.

Using alkylate to increase unleaded motor fuel octane also reduces olefins, aromatics and other substances which are restricted in today's environmental fuels.

One major factor in the decision was the greater consumption of acid catalyst in the alternative sulfuric acid process, which would have required Petrogal to regenerate 100 tons of sulfuric acid per day.

"Since we had no on-site sulfuric acid regeneration capabilities, we would have had to ship sulfuric acid from Ghent, Belgium, to our port facilities here, then transport five 20-

ton trucks to the refinery each day," Pombo Rodrigues said. "This would require our company to build new harbor facilities, new roads and purchase a fleet of trucks just for sulfuric acid transport.

"Beyond this enormous commercial penalty, we would also be faced with the possibility of safety risks to the community by moving that much acid daily," he added.

The Phillips HF Alkylation unit design uses gravity to move HF through the system, eliminating maintenance-intensive pumps and the high operating pressures required by other alkylation technologies.

The Phillips HF Alkylation unit design also eliminates reactor stirrers, and eliminates or reduces the need for circulating pumps, shaft seals and gasketed connections in the reactor circuit. The only pump moving concentrated HF in the Phillips design is the one feeding the acid regenerator circuit.

The new Gasoline Complex includes the Phillips Petroleum designed Hydrisom unit for selective diolefin hydrogenation, a defluorinator to remove fluorides from butane and propane, an HF stripper, a depropanizer, the vertical HF reactor/settler, fluidized catalytic cracking unit (FCCU) and feedstock heater using

refinery fuel gas and acid soluble oil (ASO) for fuel.

According to Meireles de Barros, the Gasoline Complex start-up project manager, "It took us less than 20 hours to load the 70-cubic meter HF acid storage tank with hydrofluoric acid for the first time. We transferred the acid catalyst from tanker trucks into the Phillips unit simply by pressurizing the unit with nitrogen, then pumping nitrogen into the tanker trucks, pushing the hydrofluoric acid into the storage tank safely and with minimal atmospheric vapors," de Barros said.

Petrogal optimized its butene isomer distribution by using this Process, improving its isobutane/olefin ratio and dispersion of reactants at the point of reaction.

The Petrogal Gasoline Complex enhances its feedstocks by using the Phillips Petroleum Hydrisom process to upgrade C₄ hydrocarbons through selective hydrogenation and isomerization. The unit selectively hydrogenates butadiene from the FCCU and isomerizes butene-1 into butene-2. Using hydroisomerization to saturate elevated levels of butadiene in the olefin feedstock before feed reaches the reactor can reduce acid soluble



PHOTO BY PHILLIPS PETROLEUM

oil (ASO) production in the unit and increase alkylate yield.

"These Hydrisom-treated C₄ feedstocks produce higher HF alkylate octane numbers, resulting in additional return on investment for Petrogal," said Pombo Rodrigues.

The Phillips Petroleum-designed HF Alkylation process converts light olefins and isobutane into high-octane alkylate. Because it is cleanburning and can help reduce automotive tailpipe emissions, alkylate is a highly valued component in premium and reformulated gasolines. Also, octane increases are reached at lower reactor temperatures. Thus, the Sines Refinery gains both a safety and cost advantage by keeping reactor temperatures as low as possible.

LABORATORY ANALYSES SUPPORT PRODUCTION QUALITY

To maintain alkylate quality and ensure optimal production, Petrogal Gasoline Complex planners designed and equipped a complete refinery laboratory within the Complex. And, to make sure that unit operators get the information they need to run the HF Alkylation unit at peak efficiency, lab technicians give alkylate test results directly to control room operators twice a day

for any action needed to adjust processing parameters.

SPECIAL EMPHASIS ON HF SAFETY AND CONTROL

"During the design phase and through construction of the Gasoline Complex, we worked with Phillips to develop the very best safety procedures possible and we began our HF mitigation activities at an early stage," Pombo Rodrigues said.

The Phillips Petroleum HF Alkylation unit design includes elevated acid coolers and an acid storage tank that is lower than any other HF-containing vessels. This back-up acid storage tank, capable of holding all of the HF and hydrocarbons in the operating system, is part of the Phillips Petroleum-designed rapid acid transfer and vapor mitigation systems.

This design scheme uses a system of remote-control valves and HF's weight to control any potential accidental acid release by completely emptying the main reactor within 10 minutes. This fast response minimizes the amount of acid that can leak from the system, thus containing any HF emissions within the Gasoline Complex.

SPACE-AGE CONTROLS FOR SAFETY

Petrogal maintains complete control of the HF unit from a sophisticated computerized control room, located in a satellite building one mile from the Gasoline Complex.

From here, operators monitor flow, temperatures, pressures and safety functions. Strategically located sensors on key valves, as well as hydrocarbon and acid detectors on the HF unit, provide operators an early-warning leak-detection system.

Closed-circuit television throughout the Complex compliments the computerized Honeywell TCD 3000 HF unit monitoring system. Four cameras, located at various levels and sites, monitor every major piece of equipment within the Gasoline Complex.

"This remote-site, universal control capability allows the refinery to keep non-essential refinery personnel to a minimum at the HF unit area. Petrogal has a specially-trained maintenance and quality control group, stationed at the unit 24 hours a day," Barros added.

* G + A Communications

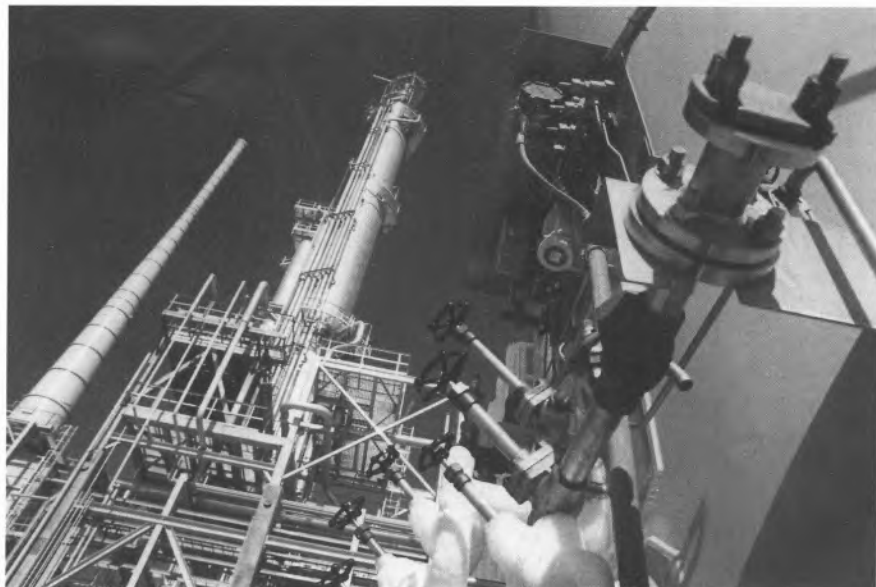
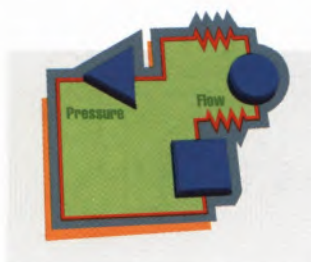
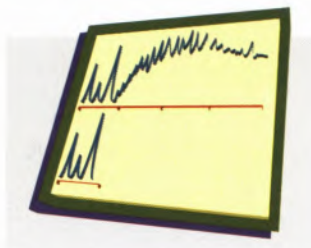


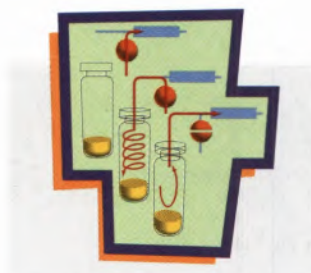
PHOTO BY PHILLIPS PETROLEUM



① No more knobs with PPC™, programmable pneumatic control



② PreVent™: faster analysis, extended system life



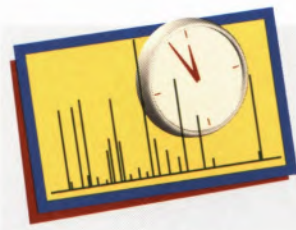
③ Pressure-balanced headspace sampling



④ Engineered solutions for your special application



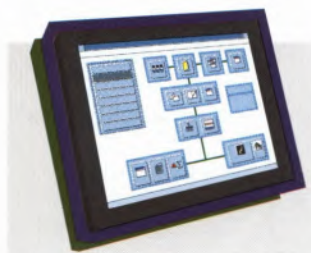
⑤ 10X more sensitivity with large-volume injection



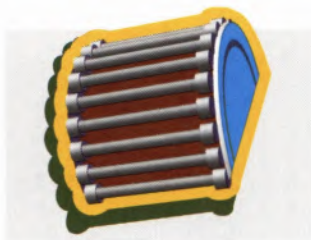
⑥ Rapid GC/MS pumpdown



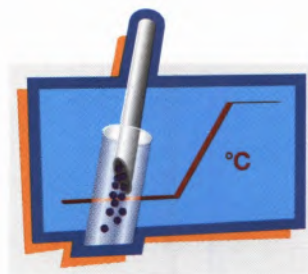
⑦ Built-in autosampler for greater reliability



⑧ Advanced data handling with Turbochrom™



⑨ Two-stage thermal desorption improves results



⑩ Universal capillary inlet with temperature programming

10 reasons your next GC should be the AutoSystem XL.

Reason 2: Faster analysis and extended system life. Improve throughput as much as 10-fold with AutoSystem XL™'s unique PreVent mode.



PreVent eliminates high-boiling nontarget compounds before they reach the column, reducing sample handling and extending column and detector life.

Get the full story from Perkin-Elmer.

For more information about all the reasons your next GC should be the AutoSystem XL, contact Perkin-Elmer through our worldwide service and support network. In the U.S., call 1-800-762-4000.

Outside the U.S., contact your Perkin-Elmer representative.



New AutoSystem XL Gas Chromatograph

PERKIN ELMER



ILG - instrumentos de laboratório e científicos lda

SEDE:
Rua Dr. Álvaro de Castro, 77, 1600 LISBOA
Tels.: (01) 796 21 72 - 796 33 13 - 794 02 61 - Fax: (01) 793 70 35

FILIAIS:
Porto: Tel.: (02) 69 75 03 - Fax: (02) 600 31 54
Coimbra: Tel./Fax: (039) 3 50 22 — Ponta Delgada - Açores: Tel.: (096) 2 70 43



PSL Scientific Ltd

GERBER INSTRUMENTS

PERKIN ELMER



METTLER TOLEDO



Hansatech



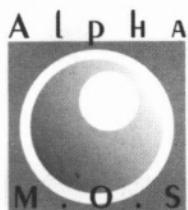
A & R DESIGNS LTD



Alltech



UNIEQUIP



Promochem



CONSORT

Instrumentos de laboratório e científicos lda

SEDE: RUA DR. ALVARO DE CASTRO, 77 - TELS. (01)7962172-7963313-7940261(BA) - FAX (01)7937035 - 1600 LISBOA
AV. DA BOAVISTA, 80, 3.º, SALA 29 - TELEF. 6097503 - FAX 6003154 - 4000 PORTO
FILIAIS: RUA MACHADO DOS SANTOS, 61-63 - TELEF. 27043 - 9500 PONTA DELGADA-AÇORES
RUA PADRE ESTÉVÃO CABRAL, 79, 3.º, SALA 311 - TEL./FAX (039)35022 - 3000 COIMBRA

Crude Tall-Oil: Uma Significativa Fonte em Ácidos Gordos e Resínicos

JOSÉ MANUEL F. NOGUEIRA*

Constituído por uma significativa variedade de ácidos gordos e resínicos, o crude Tall-Oil, recuperado como consequência da produção de celulose, pode ser superiormente analisado por cromatografia capilar gás-líquido e separado industrialmente por destilação fraccionada sob alto vácuo.

Uma retrospectiva relativa à obtenção, composição e aplicação deste sub-produto e a revisão dos principais métodos separativos ao nível analítico e industrial são contemplados na presente contribuição, assim como a caracterização e uma proposta alternativa de fraccionamento por extracção com solventes de amostras de crude Tall-Oil nacional.

INTRODUÇÃO

Portugal, país com grandes tradições florestais, possui uma flora conífera com predominância da espécie de pinheiro *Pinus pinaster*, vulgarmente conhecida por pinheiro bravo. Esta riqueza nacional movimenta fundamentalmente uma vasta indústria extractiva de colofónia e terebentina, provenientes da destilação sob arrastamento de vapor da gema do pinheiro, que faz ascender o nosso país ao topo dos internacionalmente mais cotados do sector. No entanto, nas tradicionais indústrias nacionais de celulose, a madeira das resinosas tem vindo ao longo dos anos a ser substituída pela madeira de eucalipto (*Eucalyptus globulus*) na produção de pasta de papel, encontrando-se esta última já largamente implantada em Portugal dada a sua reflorestação ser economicamente mais viável e, actualmente, somente a fábrica situada em Vila Velha de Rodão labora exclusivamente com madeira de pinho.

Na produção de celulose a partir do processo de *Kraft* (sulfato), recupera-se como maior sub-produto da manufacturação, o crude Tall-Oil (CTO), tendo este emergido no início

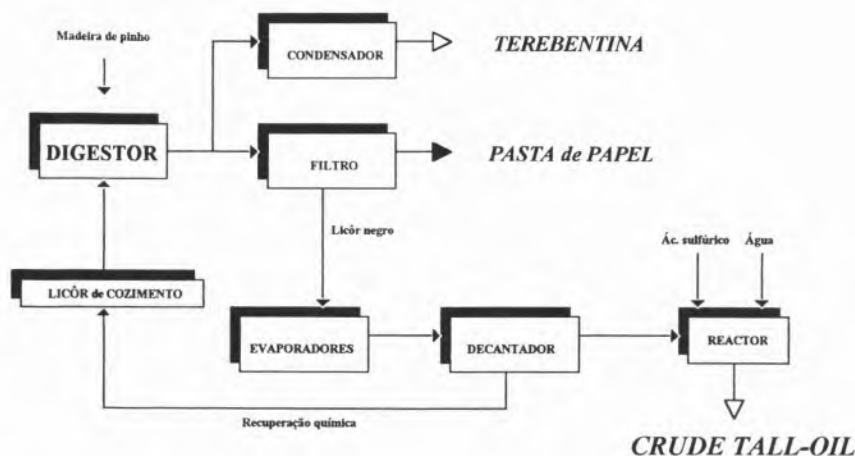


Figura 1 - Diagrama de blocos referente à recuperação dos principais sub-produtos, provenientes do processo de Kraft, na produção da pasta de papel a partir da madeira de pinho.

do século XX na Escandinávia e só mais tarde em outros países, com o ressurgimento em força da indústria do *Naval Stores* [1]. Durante a digestão da madeira de pinho para obtenção da pasta, a lenhina é destruída pelo licor de cozimento fortemente alcalino (NaOH/Na₂S), que conjugada com as altas pressões e temperaturas praticadas, liberta as fibras longas de celulose. Ao mesmo tempo, todos os glicerídeos existentes na resinosa são saponificados e os ácidos resínicos assim como os ácidos gordos formados são convertidos em sais de sódio, originando parte do licor negro designado por *Tall-Oil soap*, que após prévia decantação e acidificação dão origem ao CTO. Simultaneamente, o segundo maior sub-produto derivado da digestão da madeira, a terebentina, é recuperada do processo por condensação dum efluente gasoso. A designação escandinava originária, *Tallosolja*, que significa óleo de pinho, foi mais tarde anglicizada para Tall-Oil, para a não confusão quanto à sua origem, do já consagrado Pine-Oil, extraído das raízes do pinheiro, caracterizando uma mistura heterogénea complexa, rica em variados tipos de componentes com diversas funcionalidades.

Os principais constituintes do CTO, subdividem-se em três importantes grupos ou classes distintas de compostos:

- ácidos gordos insaturados e saturados (30-60%), com especial destaque para o oleico e linoleico, palmítico e esteárico, respectivamente;

- ácidos resínicos diterpênicos (40-60%), de fórmula molecular C₂₀H₃₀O₂, com especial relevo para as estruturas prevalentes do abietano, pimarano e isopimarano, com funções ácidas donde se distinguem os ácidos abiético, desidroabiético, palústrico, neoabiético, pimárico, isopimárico e sandaracopimárico;

- Neutros ou insaponificáveis (7-10%), essencialmente constituídos por hidrocarbonetos, ésteres e alcoóis com cadeia linear e diterpénica para além dos esteróides, sendo o mais comum o β-sitosterol.

Sob o ponto de vista biológico, estes constituintes estão localizados em diferentes zonas do pinheiro e apresentam funções diversas e bem distintas. Os ácidos gordos, têm origem nas reservas alimentares constituídas por glicerídeos localizados nas células parenquimatosas. Por seu turno, os ácidos resínicos, apresentam funções protectora e preservativa, relativamente a agressões do meio exterior e são produzidos pelas células do parênquima epitelial, situadas no canal ou ducto resinífero do lenho. De menor importância na composição do CTO, os neutros, são constituídos por diversos compostos resultantes do próprio metabolismo

do pinheiro e também de produtos originados pela decomposição, pirólise e formação ocorridas durante a digestão da madeira.

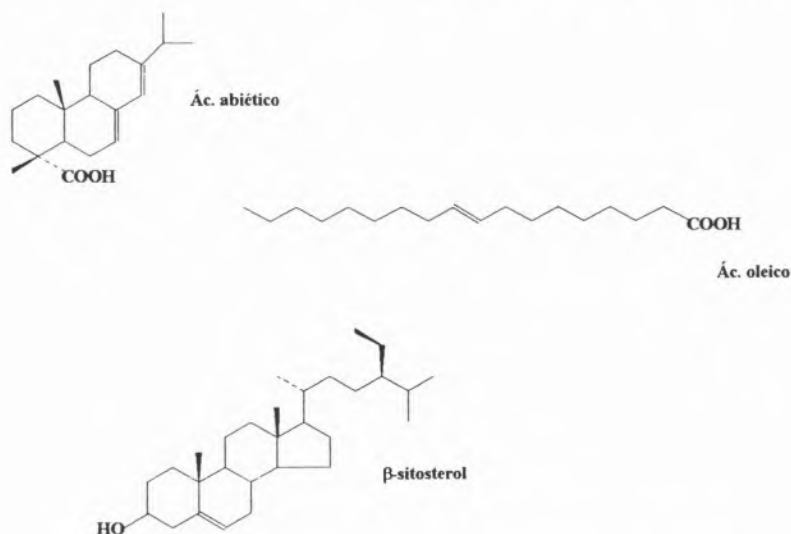


Figura 2 - Estrutura do principal componente da fracção gorda (oleico), resínica (abiético) e neutra (β -sitosterol), existentes no CTO.

A composição química e a qualidade do CTO, variam significativamente com a localização geográfica, condições climáticas das florestas, espécies e respectiva idade dos pinheiros usados na produção de celulose. As alterações químicas, provocadas principalmente por oxidações, isomerizações, polimerizações e desproporcionações, que possam ocorrer durante o armazenamento, preparação, digestão da madeira e consequente recuperação do CTO, são importantes para possíveis variações composicionais. Do mesmo modo, a época do ano relativa ao corte dos pinheiros, influencia significativamente a composição, a qualidade e o rendimento recuperativo do crude, que em média não ultrapassa os 4%, relativamente à pasta produzida.

Internacionalmente, a produção mundial de CTO ronda cerca de um milhão de toneladas por ano, tendo sido destilado em 1991 só na Europa, cerca de 443.000 ton [2], apresentando os produtos provenientes do fraccionamento importantes aplicações como matérias subsidiárias para di-

versos tipos de indústrias, nomeadamente: tintas, vernizes, lacas, colas, adesivos, papel, resinas sintéticas, gomas, diversos tipos de revestimen-

tilmente imposto face à rapidez, conveniência e exactidão demonstradas.

As modernas técnicas cromatográficas permitem isolar e identificar diversos componentes do CTO, como são os casos das cromatografias de camada fina (TLC), argentimétrica e em coluna (CC), demonstrando esta última técnica excelente aplicação na recuperação da fracção neutra do CTO, podendo ser superiormente separada da fracção ácida pelo método DEAE-Sephadex [4]. Com inúmeros contributos sobretudo como métodos preparativos, também se destacam as cromatografias líquidas na recuperação e análise de diversos tipos de compostos relativos à área do *Naval Stores*, como são o caso da cromatografia líquida de alta performance (HPLC) e da cromatografia de exclusão molecular ou permeação em gel (SEC), na separação de classes de compostos com estrutura semelhante ou de elevado peso molecular. No entanto, para separação dos principais componentes ácidos do CTO, somente se destaca com elevado sucesso a cromatografia de permeação em gel, tendo Chang [5], demonstrado elevada eficácia e conseguido obter excelente separação das fracções gorda, resínica e relativa aos dímeros existentes.

A cromatografia gás-líquido (GC), tem sido de longe a técnica analítica mais usada com maior número de contributos quer no campo da análise quantitativa, quer qualitativa, dada a alta eficiência de separação, fácil operacionalidade e elevada reprodutibilidade, sobretudo no que respeita aos principais compostos ácidos. Geralmente, a separação e identificação isoladas dos ácidos gordos e resínicos é feita por prévia derivatização para os correspondentes ésteres metílicos. A esterificação dos componentes ácidos das amostras de CTO, habitualmente efectuada com diazometano em meio éter dietílico/metanol (9:1), é instantânea e quantitativa.

O uso de colunas de enchimento efectuados por diversos autores, foi naturalmente substituído pela introdução de colunas capilares de alta

to, lubrificantes, borrachas, agentes de flutuação, detergentes, sabões, desinfectantes, resinas para impressão tipográfica e de gravuras, indústrias têxtil, electrónica, alimentar, farmacêutica e até para asfalto [3].

Face à elevada aplicabilidade industrial dos componentes provenientes do fraccionamento do CTO, o vasto mercado de procura desenvolveu assim desde a década de quarenta, um crescente interesse em estudos de investigação e desenvolvimento nesta área, fundamentalmente com o início do primeiro fraccionamento para a obtenção de produtos destilados com elevado potencial de aplicação industrial e portanto possuindo comercialmente maior valor acrescentado.

MÉTODOS ANALÍTICOS DE SEPARAÇÃO

Os mais recentes desenvolvimentos, relativos a técnicas separativas para o conhecimento composicional do CTO, centram-se essencialmente nos métodos cromatográficos, que fornecem elevada reprodutibilidade na análise das principais classes de compostos existentes, tendo-se fa-

resolução (WCOT), constituídas por vidro ou sílica fundida, para análise cromatográfica dos ésteres metílicos dos ácidos resínicos existindo já uma vasta bibliografia, com múltiplos desenvolvimentos, sobretudo na tentativa de incrementar a eficiência, resolução e a selectividade dos principais compostos diterpénicos, encontrados em amostras resinosas. Duane Zinkel e o seu grupo tem sido o mais importante investigador no domínio do desenvolvimento e optimização ligada à análise, caracterização e separação por GC dos ésteres metílicos dos ácidos resínicos, evidenciando nas diversas publicações, como principal interesse, a total resolução dos compostos diterpénicos pelo uso de vários tipos de fases estacionárias com diversa polaridade. Este autor, promoveu como critério padrão para avaliação dos vários tipos de colunas e metodologias, a separação entre o par levopimarato/palustrato de metilo, difícil ou mesmo impossível de resolver em diversos tipos de colunas, demonstrando que colunas revestidas à base de succinato de butano-1,4-diol (BDS), se mostravam as mais eficientes na resolução dos ésteres metílicos diterpénicos, em tempo analítico aceitável. O *State of the Art* por ele publicado em 1986 [6], é um dos seus mais importantes contributos na análise GC de amostras contendo ácidos resínicos, com diversa origem.

Por seu turno, diversos autores demonstraram igualmente boa separação na análise por GC, dos ésteres metílicos de diversos tipos de ácidos gordos provenientes de amostras com origem animal e vegetal, usando vários tipos de colunas de enchimento e capilares de alta resolução. A identificação directa dos ésteres metílicos de ácidos gordos por GC, é dificultada por escassez de padrões adequados. Todavia, o recurso a colunas capilares com características mais polares, sobretudo à base de cianopropilo, provaram ser eficazes levando mesmo à identificação de isómeros geométricos em amostras complexas.

No caso da análise do CTO por GC, a junção da informação experimental adquirida isoladamente quer na separação dos ésteres metílicos dos ácidos gordos, quer dos resínicos, permite a melhor optimização para a obtenção conjunta da total separação e resolução da amostra. Nestler e Zinkel [7], foram os pioneiros na análise conjunta dos ésteres metílicos correspondentes aos ácidos gordos e resínicos, tendo usado colunas de enchimento com diversos tipos de fases es-

mente, para separação simultânea dos ésteres metílicos dos ácidos gordos e resínicos do CTO, a cromatografia gasosa adopta essencialmente os dois géneros mais comuns de colunas capilares, com características de polaridade opostas, como são os casos das fases estacionárias apolares e polares à base de dimetilpolisiloxano e polietilenoglicol, respectivamente. A primeira constatação evidenciada relativamente ao uso de colunas polares, diz respeito à inversão na ordem

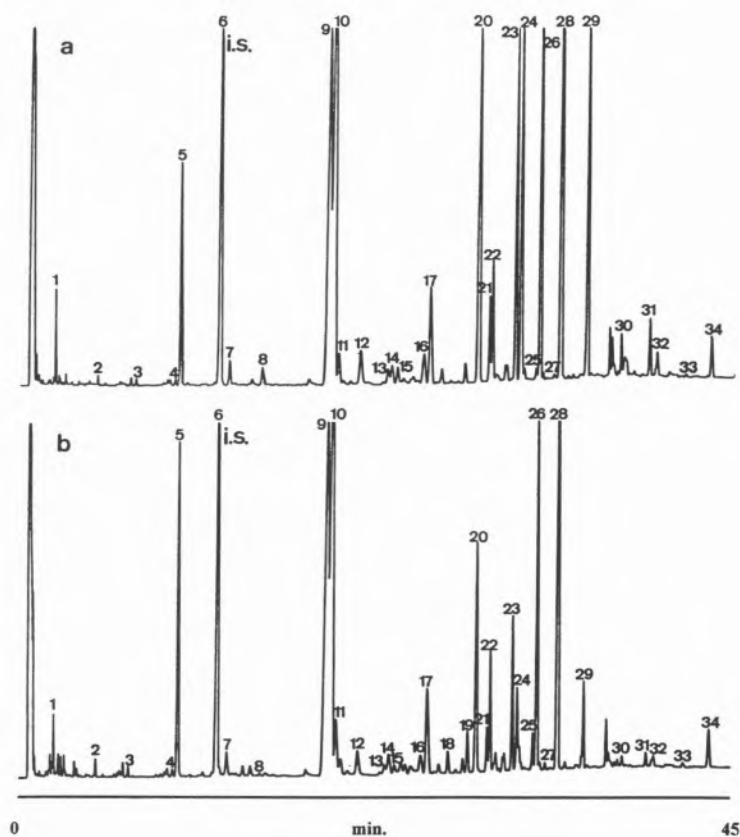


Figura 3 - Cromatogramas referentes à análise por GC de duas amostras de crude Tall-Oil nacional: a) Rodão; b) Eixo [10,11].

Condições:

- Cromatógrafo: HP-5890 A;
- Coluna: HP-5 (25m, 0,2mm i.d., 0,33mm de espessura de filme), 95% dimetilo 5% difenilo polisiloxano;
- Programa de temperatura do forno: 180°C (25min) seguido de incrementos de 4°C/min até 240°C (10min);
- Temperatura do injetor de vaporização e do detector (FID): 260°C;
- Velocidade linear do gás de arrastamento (N₂): 20cm/sec;
- Repartição de fluxo ("split"): 1/100;
- Injecção ("hot needle"): 1µl;

tacionárias e variada polaridade. Dorris *et al.* [8] e Holmbom [9], apresentam posteriormente importantes contributos na investigação operacional da separação dos ésteres metílicos dos ácidos resínicos e gordos provenientes da fracção acidica de diversas amostras de CTO, aproveitando assim a elevada resolução demonstrada pelas colunas capilares, tendo ambos evidenciado cerca de 50 diferentes tipos de componentes, quer de ácidos gordos, quer de resínicos. Actual-

Espectrofotómetro Jasco Série-V UV/VIS

A escolha certa para as necessidades actuais

V-530PC UV/VIS Espectrofotómetro



Características

- Simples e de fácil utilização
- Design elegante e compacto
- Performances ópticas excelentes
- Gama versátil e completa de acessórios
- Software de validação (opcional) disponível

V-530iRM UV/VIS Espectrofotómetro

A melhor interface para o utilizador



Especificações do Hardware

- Duplo feixe
- Monocromador
- Gama de leitura 190 a 1100 nm
- Luz difusa menor que 0,04%
- Largura de Fenda de 2 nm

ELNOR

EQUIPAMENTOS TÉCNICOS DE LABORATÓRIO, S.A:

R. Camões, 835-845 • 4000 PORTO • Tel. 550 25 05 • Telex 22 177 • Fax 550 28 31

R. Sarmento de Beires, 21-B • 1900 LISBOA • Tels. 80 54 45 - 80 55 45 • Fax 80 59 48

de eluição obtida, quer por parte dos ésteres metílicos dos ácidos gordos quer dos resínicos, relativamente às colunas apolares, para além do tempo de análise ser superior, dada a

maior interação das duplas ligações de diversos compostos com a fase estacionária polar.

As amostras de CTO após derivatização, são regra geral introduzi-

das em injectores de vaporização ($T_{inj} > 200^{\circ}\text{C}$) no modo de repartição de fluxo, optimizando-se um programa de temperatura ou usando-se condições isotérmicas ideais no

Tabela 1 - Principais componentes e composição química das duas amostras de crude Tall-Oil nacional (Rodão e Eixo), analisadas por cromatografia capilar gás-líquido, observados na Fig. 3.

Pico ^(a)	Nome sistemático	Nome comum	Abreviatura	%GC ^(b)	
				Rodão	Eixo
1	8-metileno-4,11,11-trimétilo-biciclo [7.2.0] undeca-4-eno	β -cariofileno	—	0.51	0.35
2	ác. tetradecanóico	ác. mirístico	14 : 0	0.07	0.14
3	ác. pentadecanóico	—	15 : 0	0.07	0.10
4	ác. <i>cis</i> -9-hexadecenóico	ác. palmitoleico	9-16 : 1	0.07	0.10
5	ác. hexadecanóico	ác. palmítico	16 : 0	2.55	4.25
6	Dibutilftalato	Padrão interno	i.s.	—	—
7	ác. 14-metilohexadecanóico	—	17 : 0 <i>ai</i>	0.35	0.38
8	ác. heptadecanóico	ác. margárico	17 : 0	0.32	traços
9	ác. <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12-octadecadienóico	ác. linoleico	9,12-18 : 2	9.44	12.77
10	ác. <i>cis</i> -9-octadecenóico	ác. oleico	9-18 : 1	17.21	20.02
11	ác. <i>trans</i> -11-octadecenóico	ác. vacínico	9 t -18 : 1	0.72	0.40
12	ác. octadecanóico	ác. esteárico	18 : 0	0.79	0.45
13	ác. octadecanodienóico	—	? t -18 : 2	0.28	0.14
14	" "	—	? t -18 : 2	0.37	0.46
15	" "	—	? t -18 : 2	0.28	0.17
16	" "	—	? t -18 : 2	0.68	0.43
17	" "	—	? t -18 : 2	1.79	1.91
18	ác. 8,15-isopimaradieno-18-óico	—	—	—	0.36
19	ác. 8,15-pimaradieno-18-óico	—	—	—	0.63
20	ác. 8(14),15-pimaradieno-18-ico	ác. pimárico	P	5.87	3.42
21	ác. 8(14),15-isopimaradieno-18-óico	ác. sandaracopimárico	Sa	1.09	0.66
22	ác. <i>cis</i> -5, <i>cis</i> -11, <i>cis</i> -14-eicosatrienóico	—	5,11,14-20 : 3	1.45	1.62
23	ác. 7,15-isopimaradieno-18-óico	ác. isopimárico	IP	3.93	2.02
24	ác. 8,13-abietadieno-18-óico	ác. palústrico	Pal	6.69	1.31
25	ác. 6,8,11,13-abietatetraeno-18-óico	ác. desidrodesidroabiético	DeDeAb	0.12	0.45
26	ác. 8,11,13-abietatrieno-18-óico	ác. desidroabiético	DeAb	10.08	4.78
27	ác. eicosanóico	ác. araquídico	20 : 0	0.04	0.06
28	ác. 7,13-abietadieno-18-óico	ác. abiético	Ab	21.42	21.11
29	ác. 8(14),13(15)-abietadieno-18-óico	ác. neoabiético	Neo	7.74	0.93
30	ác. 7,13,15 abietatrieno-18-óico	—	—	0.45	0.08
31	ác. 7-oxo-8,11,13-abietatrieno-18-óico	ác. 7-oxodesidroabiético	—	0.72	0.19
32	ác. docosanóico	ác. behénico	22 : 0	0.37	0.14
33	ác. tricosanóico	ác. tricosóico	23 : 0	0.12	traços
34	ác. tetracosanóico	ác. lignocérico	24 : 0	0.58	0.67

(a): ácidos como ésteres metílicos; (b): áreas normalizadas para 100%, sem uso do factor de resposta ; Especifica-se para os ácidos gordos, **A,B-N** : **X**, o comprimento da cadeia por **N**, o número de duplas ligações por **X** e as respectivas posições na cadeia por **A, B...**; **c** e **t** significam *cis* e *trans*, que sem especificação a configuração é *cis*; *ai* (anteiso) indica a existência de um metilo lateral na cadeia.; ?/? especifica desconhecimento posicional das duplas ligações.

forno, tendo este procedimento extrema influência na resolução, dado os tempos de retenção dos compostos em causa apresentarem dependência térmica na eluição. A Fig. 3 reproduz a análise por GC efectuada a duas amostras de CTO nacional (Rodão e Eixo), apresentando boa separação e resolução nas condições usadas para além de tempo analítico aceitável (45min.), sendo os compostos identificados e sistematizados segundo a IUPAC apresentados na Tabela 1.

A composição qualitativa diagnosticada, revela semelhanças com os compostos normalmente encontrados em amostras de CTO e DTO europeias e americanas, tendo os principais componentes ácidos sido identificados em ambas as amostras de CTO nacional por comparação dos tempos de retenção obtidos com padrões disponíveis e confirmados anteriormente por GC-MS. Relativamente à fracção gorda destacam-se os ácidos oleico, linoleico e palmítico, e por parte da fracção resínica foram diagnosticados os ácidos abiético, desidroabiético, pimárico, isopimárico, palústrico, neoabiético e sandaracopimárico, para além de outros compostos diterpénicos vestigiais.

SEPARAÇÃO E REFINAÇÃO INDUSTRIAL

Com a descoberta em 1893, de que o licor negro resultante da digestão da madeira de pinho era constituído essencialmente por sais de sódio de ácidos gordos e resínicos, surge na Suécia em 1901 a primeira unidade de produção de CTO [12]. Este sub-produto da indústria da celulose, foi desde muito cedo sujeito a diversas tentativas de separação, tendo o primeiro passo sido dado nesse sentido também na Suécia em 1920, com a introdução de uma unidade de destilação simples, produzindo Tall-Oil destilado (DTO) com baixo grau de pureza e problemas de cristalização. A operação em *batch* inicialmente adoptada, foi mais tarde substituída pelo primeiro pro-

cesso em contínuo patenteado em 1936, que já reclamava uma pureza de 70% para a fracção resínica e 94% para a gorda. Apesar da inovadora tecnologia introduzida, a subsequente cristalização não era resolvida, tendo esta questão somente sido solucionada na década seguinte pela introdução do processo de refinação ácida prévia à destilação, através do qual o CTO dissolvido em nafta era agitado com ácido sulfúrico concentrado (88-100%), removendo-se conjuntamente a cor escura e os odores característicos. Só em 1949, na companhia "Arizona Chemicals", adoptando técnicas de destilação análogas às praticadas na indústria petrolífera de então, o fraccionamento dos ácidos gordos e resínicos começou a ser obtido com o elevado grau de pureza pretendido, tendo o processo sofrido significativos aperfeiçoamentos até aos nossos dias. A mais recente técnica de destilação, foi introduzida na Áustria em 1970 com tecnologia suíça (*Luwa-Krems System*) e apresenta como principais novidades, torres de fraccionamento empacotadas, evaporadores de camada fina, diversos permutadores de calor e alto vácuo, tendo o *know-how* sido comercializado para diversas companhias destiladoras de CTO de todo o mundo. Os mais novos desenvolvimentos apresentam fundamentalmente a introdução de uma nova coluna de destilação (*Super Rosin Column*), mostrando este aperfeiçoamento maior preocupação por parte dos industriais, na obtenção de ácidos resínicos com a elevadíssima pureza pretendida no mercado internacional.

Actualmente, obtêm-se por destilação do CTO, cinco fracções (TOH, TOFA, DTO, TOR e TOP) de superior valor comercial, apresentando habitualmente este processamento perdas que rondam em média os 4%, relativamente ao total do crude fraccionado. A diferença composicional destas cinco fracções, reside no grau de pureza que um conjunto típico de compostos com características químicas análogas, pode ter relativamente a outro com especial evidência para

os ácidos gordos e resínicos, estando este grau de exigência condicionado quer ao processo tecnológico de fraccionamento e à origem do CTO usados, quer igualmente ao tipo de procura efectuada no mercado internacional, no que diz respeito à pureza pretendida.

Na separação do crude, destacam-se em primeiro lugar as cabeças (TOH), constituídas pelos insaponificáveis leves e ácido palmítico, podendo este atingir em média 40% do total da fracção. Os ácidos gordos destilados (TOFA), essencialmente ácido oleico e linoleico, possuem uma contaminação em ácidos resínicos em média inferior a 3%. Caso esta percentagem aumente e ultrapasse o referido valor, passamos a ter uma outra fracção conhecida por Tall-Oil destilado (DTO), na qual a percentagem em ácidos gordos é inferior a 90%, relativamente aos diterpénicos. A fracção que contém os ácidos resínicos destilados (TOR), possui uma contaminação em ácidos gordos em média inferior a 4% e apresenta geralmente, diversas composições isoméricas dos próprios ácidos resínicos. O resíduo final (TOP), essencialmente constituído pelos insaponificáveis pesados como são os casos do β -sitosterol, dímeros e anidridos formados, para além de outros produtos originados pelo craqueamento e condensação de alguns constituintes durante o processo de fraccionamento, é substancialmente influenciado pelo tipo de equipamento e materiais usados na operação.

Apesar da eficácia separativa obtida pela destilação fraccionada, os dispendiosos gastos energéticos que envolvem estes processos, bem como as perdas significativas de materiais destilados com elevado peso molecular, com conseqüente formação de *pitch*, conduziram desde muito cedo a estudos de separação alternativos. Desde a década de quarenta, que diferentes métodos de separação têm sido desenvolvidos e testados com especial incidência para o estudo de processos que aproveitem as mais significativas diferenças nas proprie-

dades físico-químicas dos ácidos gordos e resínicos existentes no CTO. Dentro dos métodos estudados, destacam-se como mais relevantes:

- A sulfonação selectiva dos ácidos gordos para os correspondentes ésteres do ácido sulfúrico, solúveis em meio aquoso [13];
- O tratamento térmico dos ácidos gordos e resínicos, produzindo separação pelas diferenças de difusão ocorridas com o gradiente de temperatura [14];
- A separação por formação selectiva de aductos cristalinos de ureia com ácidos gordos [15];
- A separação dos ácidos esteárico e abiético, por adsorção selectiva após prévia hidrogenação [16];
- A extracção selectiva dos ácidos gordos pela aplicação de propano sob pressão, conhecido por *Solexol Process* [17,18];
- A extracção selectiva dos ácidos gordos e resínicos, pela diferença de afinidade existente para diversos solventes orgânicos imiscíveis, possuindo diferente polaridade [19,20];
- A esterificação selectiva dos ácidos gordos com diversos alcoóis, com posterior separação das fracções acídicas por extracção com solventes orgânicos imiscíveis, possuindo dife-

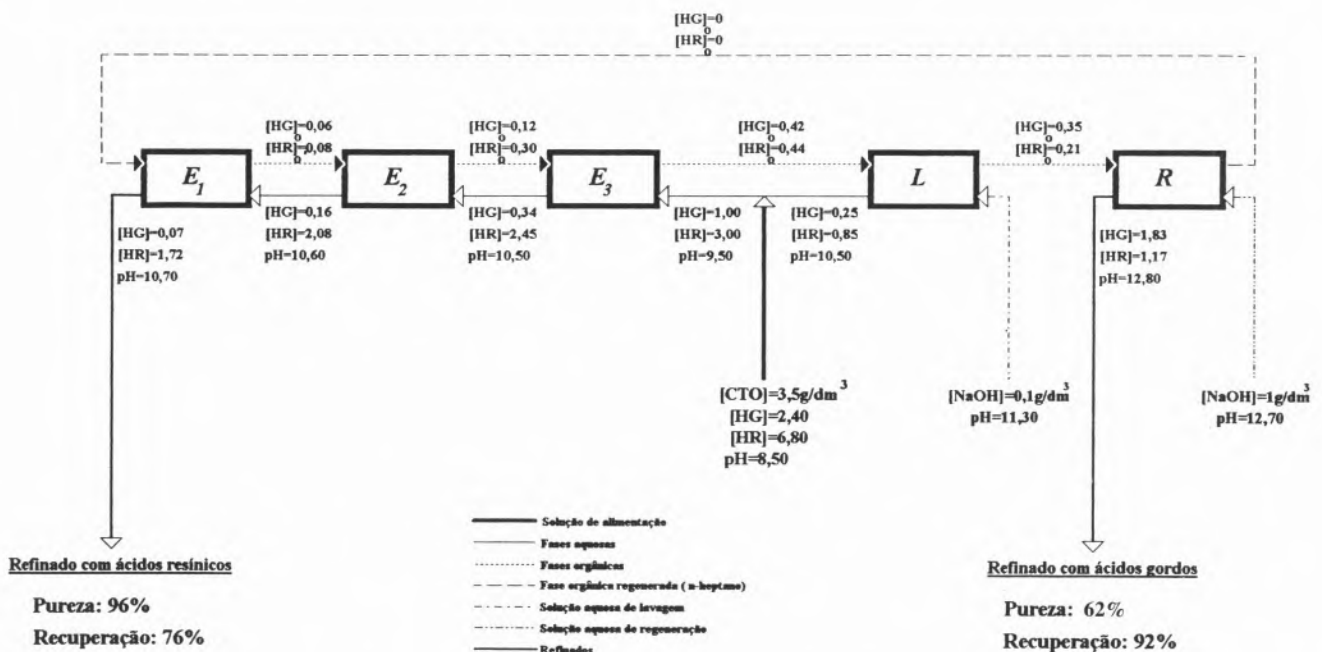
rente polaridade [21,22].

No entanto, e apesar de inúmeros esforços, na indústria o processo de destilação fraccionada não sofreu substituição por outra tecnologia, dado os elevados investimentos requeridos para as alternativas propostas não justificarem as selectividades obtidas, aquando da separação da fracção gorda e resínica do CTO, já que a complexidade composicional deste sub-produto é bastante elevada. Nos mais recentes anos, têm surgido estudos muito interessantes no domínio da separação dos constituintes do CTO, como é o caso do estudo piloto efectuado por Gembicki *et al.* [23] em 1983, demonstrando que através de adsorção selectiva em contínuo utilizando redes moleculares, era possível separar DTO e TOFA, tendo o autor obtido índices de pureza para as fracções gorda e resínica de 95% e para os ácidos oleico e linoleico de 92%, respectivamente. Também os estudos efectuados por Briones *et al.* [24], na extracção de ácidos gordos de óleos naturais com água a elevadas pressões e temperaturas, demonstraram possibilidade na separação selectiva entre os ácidos gordos e resínicos do CTO, propondo o autor um esquema pro-

cessual alternativo de extracção em contínuo.

A necessidade de retirar a elevadíssima percentagem de matéria insaponificável, verificada sobretudo no CTO escandinavo, como consequência do progressivo aumento de madeira não resinosa na produção de celulose, levou igualmente à investigação e desenvolvimento de diversas técnicas para extracção dos neutros, apresentando este procedimento prática industrial nos dias de hoje [25]. Com o intuito de aperfeiçoamento do processo, em 1986, Oksanen [26] desenvolveu no Technical Research Centre of Finland, um estudo piloto conhecido por *Crude Soap Refining Process*, tendo usado em contínuo extractores *mixer-settler* e colunas, conseguindo remover praticamente toda a fracção neutra e aumentar a qualidade do CTO, por consequente incremento do número de acidez. Em 1987 na Finlândia, Harvala *et al.* [27], estudaram igualmente à escala piloto a ex-

Figura 5 - Diagrama de blocos relativo às composições médias (mM) dos ácidos gordos (HG) e resínicos (HR), obtidos no processo de extracção contínua em contra-corrente da amostra de CTO de Rodão com n-heptano.



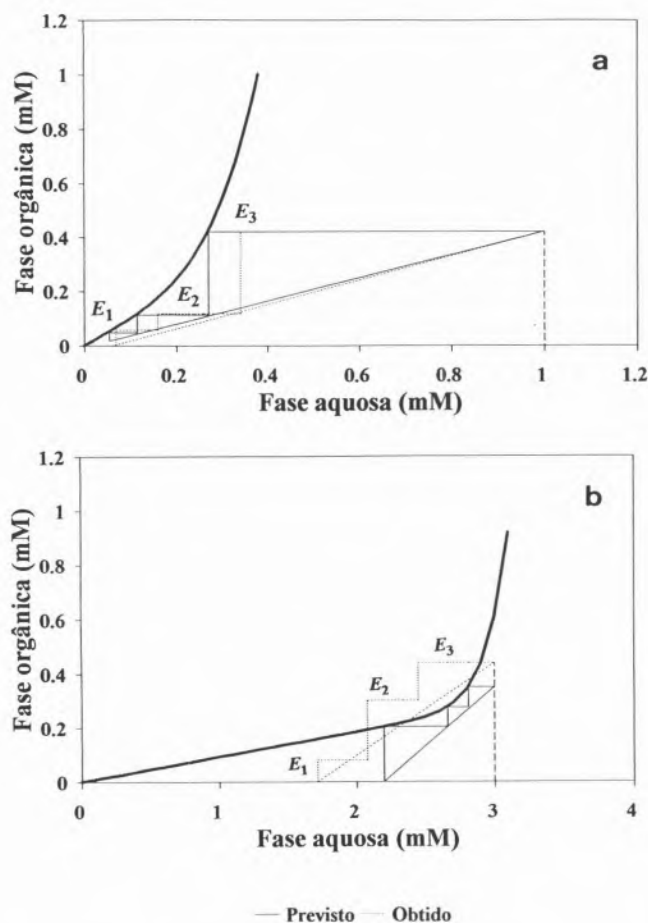


Figura 6 - Comparação das composições médias da fracção gorda (a) e resínica (b) da amostra de CTO de Rodão, obtidas na fase de extracção contínua em contracorrente com n-heptano do processo com um andar de lavagem, com as previstas pelo método gráfico de McCabe-Thiele para três andares de extracção; (Temp.ambiente (20°C); pH=9,50; [HG]=1,00mM, [HR]=3,00mM; I<0,005M; O/A=7/3).

tracção supercrítica com dióxido de carbono, da fracção neutra do CTO, tendo obtido significativa selectividade relativamente à fracção acídica, somente quando o processo se efectua em estágios múltiplos, não constatando no entanto vantagens para separação entre a fracção gorda e resínica.

Para além dos processos referidos, nos últimos anos não têm surgido outras vias alternativas ou estudos à escala piloto no sentido de fraccionar o CTO, devido essencialmente ao obrigatório e inevitável dispendioso investimento não justificar o fim de refinar matéria prima de tão baixo valor comercial, embora existam outros factores que também pesem consideravelmente, nomeadamente a actual recessão internacional existente no sector das celulosas, o conseqüente aumento

das recicladoras de papel, o incremento progressivo de outras espécies de árvores na produção da pasta de papel, sem esquecer o ressurgimento das fontes naturais para obtenção de ácidos gordos e resínicos, com origem em países de mão de obra intensiva e pouco onerosa, como é o caso da República Popular da China.

A produção nacional de CTO é baixa e da ordem das 2.600ton/ano, não justificando por isso mesmo o investimento de uma unidade de fraccionamento por destilação, que actualmente só é economicamente recomendada para produções anuais iguais ou superiores a 100.000 ton. Os produtores nacionais sem capacidade que justifique, procedem à respectiva queima, aproveitando o seu poder calorífico na ordem das 35.000-40.000kJ/ton. Assim, na tentativa de estudar uma alternativa viável no sentido da separação da fracção gorda da resínica à dimensão da produção de CTO nacional, foi testada a operação unitária de extracção com solventes orgânicos, tendo sempre em atenção o baixo valor que envolvem este tipo de materiais. Ensaios extractivos em

contínuo, de soluções aquosas de sais de sódio contendo CTO a pH controlado, extracção por dissociação [28], em contra-corrente com solventes orgânicos, foram recentemente realizados tendo sido obtidos excelentes índices de separação [29]. A Fig. 5 reproduz o diagrama de blocos adoptado.

Foram adoptados misturadores/decantadores (*mixer-settler*) à escala laboratorial, tendo sido usados 3 andares de extracção (E_1 , E_2 e E_3), um de lavagem (L) e um de reextracção (R), em concordância com o cálculo prévio por aplicação do método gráfico de McCabe-Thiele às curvas de distribuição isotérmicas linearizados. A Fig.6 evidencia a comparação entre a evolução média composicional da fracção gorda e resínica da amostra de CTO de Rodão, na fase de extracção contínua em contra-corrente.

Este processo garantiu refinados contendo ácidos resínicos e gordos com purezas elevadas possuindo 96% e 62% respectivamente, apresentando por isso mesmo alternativa credível e viável na separação dos principais componentes acídicos, fundamentalmente no isolamento dos ácidos resínicos. Este processo, sugere assim uma importância acrescida no mercado internacional, na crescente dificuldade em utilizar recursos humanos para a árdua tarefa da resinagem, tendo sido causa da sucessiva depleção da produção nacional de gema do pinheiro.

Apesar da crise mundial que paira de momento no sector das celulosas, sobretudo com o aparecimento das recicladoras de papel, seria de prever que o uso de madeira resinosa por parte dos produtores nacionais de celulose fosse aumentar necessariamente a produção nacional de CTO e ter conseqüências benéficas não só na qualidade da pasta produzida, bem como no interesse que os produtos posteriores ao seu fraccionamento poderiam oferecer à indústria portuguesa em geral. Os altos custos económicos que tal substituição poderia ocasionar, seriam

provavelmente compensados igualmente em termos futuros pela diminuição do impacto ambiental que este tipo de indústrias provoca, sobretudo no que diz respeito à tradicional flora nacional, numa altura em que o peso do ambiente influencia cada vez mais as sociedades mundiais.

Agradecimentos:

O autor pretende agradecer à PORTUCEL S.A. as amostras de crude Tall-Oil cedidas, ao INETI as instalações para estudo em contínuo e à JNICT (Programa Ciência) o financiamento da bolsa de doutoramento.

Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa Campo Grande Ed. C1, 1700 Lisboa
A presente contribuição é referente às provas de doutoramento intitulada "Separação dos Componentes do Crude Tall-Oil".

BIBLIOGRAFIA:

- Zinkel, D.F., Russell, J., Naval Stores, Pulp Chemicals Association, New York, 1989.
- Lofthouse, R., Proceedings of International Naval Stores Meeting, Pulp Chemicals Association, Viena de Austria, 1992.
- McSweeney, E.E., Arlt, H.G., Russell, J., Tall-Oil and Its Uses-II, Pulp Chemicals Association, Inc., Atlanta-GA, 1987.
- Zinkel, D.F., Roew, J.W., *Anal.Chem.* **36** (1964) 1160.
- Chang, T.L., *Anal.Chem.* **40** (1968) 989.
- Zinkel, D.F., Han, J.S., *Naval Stores Rev.* **96** (1986) 14.
- Nestler, F.H.M., Zinkel, D., *Anal. Chem.* **39** (1967) 1118.
- Dorris, G.M., Douek, M., Allen, L.H., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **59** (1982) 494.
- Holmbom, B., *J. Am. Oil Chem Soc.* **54** (1977) 289.
- Nogueira, J.M.F., Pereira, J.L.C., Sandra, P., Proceedings of 16th International Symposium on Capillary Chromatography, Hüting, Riva del Garda, Italy, **2** (1994) 1026.
- Nogueira, J.M.F., Pereira, J.L.C., *Fresenius J. Anal. Chem.* **350** (1994) 379.
- Drew, J., Propst, M., Tall-Oil, Pulp Chemicals Association, New York, 1981.
- Villbrandt, F.C., Chapman, P.E., Crockin, J.M., *Ind. Eng. Chem.* **33** (1941) 197.
- Jones, A.L., Foreman, R.W., *Ind. Eng. Chem.* **44** (1952) 2249.
- Moreno, J.M.M., Roncero, A.V., Valle, C., *J. Anal. Fis. Quim.* **47** (1953) 639.
- Papps, G., Othmer, D.F., *Ind. Eng. Chem.* **36** (1944) 430.
- Passino, H.J., *Ind. Eng. Chem.* **41** (1949) 280.
- Zilch, K.T., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **56** (1979) 739A.
- Groyer, S.W., *Ind. Eng. Chem.* **40** (1948) 228.
- Berg, R.L.V., Wiegandt, H.F., *Chem. Eng.* **6** (1952) 189.
- Mueller, E.R., Eness, P.L., McSweeney, E.E., *Ind. Eng. Chem.* **42** (1950) 1532.
- Dunlap, L.H., Hassel, L.V., Maxwell, J.L., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **27** (1950) 361.
- Gembicki, S.A., Shah, S.M., Cleary, M.T., *Naval Stores Rev.* **93** (1983) 9.
- Briones, J.A., Mullins, J.C., Thies, M.C., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **67** (1990) 852.
- Ukkonen, K., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **56** (1979) 897.
- Oksanen, H., *Naval Stores Rev.* **96** (1986) 14.
- Harvala, T., Alkio, M., Komppa, V., *Chem. Eng. Res. Des.* **65** (1987) 386.
- Hanson, C., Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction, Pergamon Press, Hungary, 1971.
- Nogueira, J.M.F., Pereira, J.L.C., Proceedings do 14^o Encontro da Sociedade Portuguesa de Química, Univ. Aveiro, adenda (1994).

SISTEMA DE ELECTROFORESE CAPILAR DA "HEWLETT-PACKARD"



Detector DAD de alta sensibilidade

Possibilidade de uso de capilar de borbulha

Software Tri-Dimensional

Mudança automática de polaridade

Carrocel com 48 posições



SOQUÍMICA

Sociedade de Representações de Química, Lda.

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

A Epistemologia da Química e a Estrutura e Lógica dos seus Discursos

DUARTE DA COSTA PEREIRA*

Procura-se caracterizar a epistemologia da Química, analisando-se a estrutura e uniformidade do discurso químico. Faz-se seguidamente uma tentativa para estabelecer a estrutura da Química, combinando as suas componentes teórica e experimental. Finalmente procura explicar-se porque é que na unificação do discurso químico e na sua ligação com o discurso de outras disciplinas o conceito de energia é da maior importância, sendo inferidas algumas implicações para o curriculum provenientes desse facto.

1- INTRODUÇÃO. IMPORTÂNCIA DO ESTUDO DA REPRESENTAÇÃO E ESTRUTURA DO CONHECIMENTO QUÍMICO

As questões da estrutura do conhecimento químico, do seu desenvolvimento e representação e do seu uso e validação, têm sido postas, com grande prioridade, quer naturalmente, nos quadros da Epistemologia da Química e da Química Teórica, para a esclarecer, quer no domínio da própria Química, para lhe aumentar a eficiência, e ainda no panorama da investigação em Educação em Química, como resultado de um crescente interesse de certos sectores pelas *teorias académicas da Educação* [1].

Neste último aspecto e não obstante a dicotomia subjacente às posições de objectividade ("erklären") e subjectividade ("verstehen") do conhecimento científico [2], dividirem profundamente a comunidade científica, tem havido um crescente interesse no estudo da *estrutura e lógica da Química* que tem conseguido co-habitar com o *paradigma construtivista das concepções alternativas*¹, dominante na Educação científica e **com as visões** pós-modernas, mais ou menos iluministas que têm dominado o panorama da Filosofia Científica.

Para o estudo da representação do conhecimento científico - o discurso científico - têm sido utilizados vários processos, sendo as práticas mais comuns: o estabelecimento directo, pelos sujeitos, de um mapa, a análise de tarefas dando origem a uma relação hierárquica de aprendizagem e ainda a análise de protocolos de entrevistas "clínicas". Suscitou-se também um grande interesse pela análise do discurso químico [3, 4] para caracterizar didacticamente os textos ou ainda as estruturas cognitivas que lhes estão subjacentes [5]. O interesse do uso de tais estruturas é múltiplo:

- para caracterizar a Epistemologia da Química
- para caracterizar a Teoria da Química
- na investigação Química, para previsão
- para professores autores e planificadores curriculares, o de se obter uma melhor sequência da instrução
- para os alunos, o de facilitar a aprendizagem.

A estrutura formal da Química caracteriza-se pela existência de Ramos separados há já muito tempo e que foram objecto dum desenvolvimento conceptual desarticulado. Primeira a desenvolver-se com uma teoria própria de Mecanismos de Reações, a Química Orgânica mantém termos e conceitos muito diferentes da Inorgânica, por exemplo. Este estado de coisas tende a manter-se, pelo desenvolvimento exponencial a que tem estado submetida a Ciência [6], que torna impossível a aquisição do domínio de conhecimentos em mais do que um limitado campo de um Ramo.

No entanto as representações químicas essenciais continuam a ser os Símbolos, as Fórmulas e as Equações havendo uma certa estrutura e uniformidade do discurso químico que é objectivo essencial deste artigo caracterizar (ponto 3) o que se faz logo após a caracterização da epistemologia da Química (ponto 2). Em seguida faz-se uma tentativa de esta-

belecer a estrutura da Química (ponto 4) combinando as suas componentes experimentais e teóricas. Finalmente na unificação do discurso químico e na ligação com as outras disciplinas, o conceito de Energia desempenha um papel importantíssimo.

Ao longo do texto perpassam comentários à adopção, previsível para um futuro mais ou menos remoto, de uma nova semiótica [7] (Costa Pereira, 1991a) que poderia libertar a Química do paradigma das ligações localizadas de Lewis tão adaptado ao processo de comunicação de "papel e lápis", em favor de um conjunto de sinais (fórmulas) suportado por um processo electrónico que exhibissem dados mais completos sobre os átomos ligados, as características das ligações e as reactividades.

2 - CARACTERIZAÇÃO DA EPISTEMOLOGIA DA QUÍMICA

A complexidade contemporânea da Ciência, que a Química naturalmente compartilha, é, do ponto de vista epistemológico, essencialmente proveniente de quatro factores:

- Em primeiro lugar, de uma indecisão entre o determinismo, ilustrado nas equações diferenciais que caracterizaram a Revolução Newtoniana e que rapidamente se expandiram a outros campos (incluindo a Química), causando a euforia científica do Século XIX e o indeterminismo, quer de origem estatística que se veio a consolidar no fim do mesmo Século com a Teoria Cinética dos Gases e a Termodinâmica Estatística, bem como o de origem essencial devido ao carácter aleatório dos fenómenos à escala atómica e introduzido pela Revolução Quântica. A Química pelas suas bases lógicas, e certos campos seus, como o da Cinética Química especialmente, são, como veremos exemplos típicos desse carácter híbrido.

- Em segundo lugar, do facto de a Ciência actual não ter digerido

ainda os aspectos complexos provenientes das não linearidades e, especialmente patentes na Química no comportamento dos sistemas longe do equilíbrio (teoria do caos), mantendo pelo contrário as tendências simplificadoras e reducionistas que fizeram o seu sucesso desde o tempo de Descartes, mas que se arriscam agora, se não houver uma revolução científica (no sentido Kuhniano), a diminuir-lhe o valor preditivo.

- Em terceiro lugar, porque o actual paradigma científico também é extremamente fragmentado (ou se se quiser, coexistem vários paradigmas) pelas dificuldades que tem havido para unificar as várias forças e os seus campos: as gravíticas, as electromagnéticas, as nucleares fracas e as nucleares fortes. Esta circunstância não afecta especialmente a Química, já que (se excluirmos a Química Nuclear) as únicas forças relevantes são as electromagnéticas mas, o que é certo é que o mais que se progrediu neste domínio foi na unificação das forças electromagnéticas e fracas no chamado campo electro-fraco, tendo sido mal sucedidas todas as tentativas de aproximação da relatividade e da teoria quântica (ilustradas no insucesso, até a data, duma teoria quântica da gravitação). A fragmentação (ou, se quiser, o desdobramento) do paradigma Químico aparece, no entanto, por outras razões adiante expostas (desenvolvimento em paralelo da Teoria da Ligação de Valência e da Teoria das Orbitais Moleculares).

- Em quarto lugar, por não existir uniformidade de interpretação para importantes ramos da Ciência como a Mecânica Quântica (facto ilustrado pelo diálogo entre Bohr e Einstein, embora a versão não determinista seja actualmente preponderante).

São várias as peculiaridades metodológicas da Química, entre as quais avulta a dupla focagem no microscópico e no macroscópico, que pode originar o que já foi referido como esquizofrenia do Químico. Outra destas peculiaridades é a foca-

gem na quantidade de substância e não na massa como grandeza extensiva de referência que é, até certo ponto, uma consequência lógica da primeira opção. Pode também referir-se a incoerência de conceitos nos vários ramos proveniente do seu desenvolvimento separado, condicionado pelo actual gigantismo da Química e a que podem juntar-se questões menores mas bem características, tais como a preferência pela utilização de certas funções de estado, como a entalpia (H) e a função de Gibbs (G) (permitam-me que me refira a ela pelo seu nome mais rico de Energia livre de Gibbs), em vez da energia interna (U) e da função de Helmholtz (F) mais usadas na Física. Quanto ao objecto do seu estudo, excluindo uma parte que se disputa entre a Física e Química (Química Nuclear e Física Atómica), poder-se-á dizer, com toda a ambiguidade que esta afirmação contém, que a Química trata das mudanças materiais, a não muito altas temperaturas (senão temos a Física de Plasmas), em que são substancialmente afectados os electrões mais energéticos. O uso de unidades especiais, como a caloria, chegou a caracterizar a Química, que também dispunha de convenções próprias quanto aos sinais da variação da energia mas, quer num caso quer no outro, essas práticas não são mais toleradas pela comunidade científica.

Por outro lado, embora as bases históricas da Química sejam muito diversificadas, pode considerar-se que, de todas as Ciências da Natureza, foi aquela que se processou com mais continuidade, isto é, com menores rupturas epistemológicas (Bachelard) ou revoluções (Kuhn). Assim, passou-se com razoável continuidade da alquimia e do flogisto

para a teoria materialista de Lavoisier e atomista de Dalton e, como veremos (vide 3.1), com artifícios como a teoria de Ligação de Valência, até a adaptação à Mecânica Quântica foi suave. Durante o Séc. passado, no entanto, muitos químicos ilustres pensavam que as fórmulas químicas tinham apenas um valor heurístico e outros, como Ostwald, recusavam-se a admitir os átomos.

Com efeito, depois do sucesso da aplicação da Estatística a certos problemas que teve como resultado o estabelecimento da Teoria Cinética dos Gases e da Termodinâmica Estatística,² e principalmente depois da explicação por Einstein do Movimento Browniano³, os átomos foram admitidos sem reservas na Ciência e muito especialmente na Química. Isto a ponto de se poder dizer que o aspecto mais importante que caracteriza a actual epistemologia da Química e a pressuposição dum sistema corpuscular [8], isto é que o comportamento dos sistemas pode ser explicado em termos do comportamento de outras entidades menores que o integram, ao passo que a Física continua essencialmente a admitir (epistemologicamente, claro!) a continuidade da matéria a que adicionou o conceito de acção a distância (formalizado pela noção de campo). Por alguma razão a base quantificadora da Química é a quantidade de substância, enquanto que a da Física e a massa!

Não obstante estas divergências e outras que adiante referiremos, há tendência em considerar a Química e a Física como pertencentes a um mesmo corpo de conhecimentos, designado por Ciências Físicas⁴. Uma sistematização de tais Ciências apontaria, segundo Bent [9] (1965), para o seguinte esquema:

	Muito Pequeno	Moderado	Muito Grande
Número de partículas	MN		ME, Q
Tamanhos das partículas	MQ, Q	MN	Ast
Velocidade das partículas	Est	MN	Rel

MN = Mecânica Newtoniana ME = Mecânica Estatística
 MQ = Mecânica Quântica Ast = Astronomia Clássica
 Est = Estática Rel = Relatividade
 Q = Química

Assim, a Química, como Ciência que estuda o comportamento de grandes conjuntos de partículas muito pequenas, fá-lo sobretudo com base na Mecânica Quântica (que estuda as partículas muito pequenas) e na Mecânica Estatística (que estuda os grandes conjuntos).

Estas raízes disciplinares híbridadas tornam a abordagem da Química particularmente confusa, [10] já que são poucos os cursos superiores em que as duas componentes aparecem equilibradas, havendo, geralmente, uma tendência para privilegiar a componente Quântica em detrimento da componente Estatística, que ou não aparece ou aparece no fim do curso, cercada de um formalismo que torna a sua aplicação as situações do dia a dia difícil (como se tem provado com entrevistas feitas a licenciados [11, 12]. Acresce ainda o facto de, nos cursos superiores de Química, a Termodinâmica ser ainda muitas vezes abordada de forma exclusivamente clássica o que, podendo estar correcto formalmente, retira a capacidade desta Ciência servir de ponte entre o microscópico e o macroscópico, complicando ainda mais os modelos mentais [13] dos utentes da Química, que se vêem obrigados a usar modelos separados para a realidade macroscópica e para a sua interpretação microscópica.

Felizmente que, os aspectos quânticos e estatísticos são "separáveis", numa certa medida, permitindo, até certo ponto, a consideração em separado dos aspectos estruturais e dinâmicos da Química. Com efeito, à temperatura ambiente, o espaçamento dos níveis quânticos correspondente à energia associada com o movimento dos electrões, a chamada energia electrónica⁵, é muito grande comparativamente com a energia disponível, e a melhor maneira de se cumprir o inخورável 2º Princípio da Termodinâmica é a de os electrões, como fermiões que são, não podendo ser descritos por uma mesma descrição quântica⁶, ocuparem as soluções (orbitais) menos energéticas⁷, constituindo as unidades básicas da estrutura da química: os átomos,

moléculas ou cristais no seu **estado fundamental**. Para concretizar esta ideia, Bent [9] propõe um conceito de temperatura característica- T_c ⁸ que seria a temperatura à qual o primeiro nível quântico excitado associado aos vários graus de liberdade (todos quantificados!) das moléculas (translação, rotação, vibração energia electrónica e energia nuclear) estaria significativamente preenchido. Essa temperatura seria dada por

$$T_c = \epsilon / k$$

Em que

$$\epsilon = h^2 / ml^2$$

é o espaçamento entre níveis (h -constante de Planck, k -constante de Boltzmann, m -massa das entidades envolvidas, l -comprimentos típicos⁹ associados aos movimentos). Substituindo por valores típicos é fácil, encontrar valores como: $10^{-17}K$, $2K$, $2000K$, $40000K$ e $10^{11}K$ para as temperaturas características associadas a cada um daqueles movimentos, o que confirma plenamente a quase exclusividade do estado fundamental electrónico para as temperaturas moderadas da crosta terrestre (já o mesmo não será no Sol, nem no interior do nosso planeta!).

Esta ideia de separação dos aspectos quânticos e estatísticos da Química está na base da distinção de três tipos ou mesmo níveis (porque existe de facto uma hierarquia) distintos de discursos em Química [7] em que os objectos do discurso e os seus argumentos são bem diferenciados. Tal separação tem sido também muito usada no desenvolvimento curricular da Química em que geralmente se abordam separadamente os aspectos estruturais e os aspectos dinâmicos¹⁰. De facto, esta ideia da separação embora possa ser considerada uma ideia muito útil, não é inteiramente correcta, já que a Mecânica Quântica não se aplica só aos aspectos estruturais, pois também os aspectos reaccionais são em grande parte determinados pelas

características das orbitais envolvidas (as HOMO e as LUMO¹¹), calculadas por aplicação da Mecânica Quântica, como ainda, porque não só considerações de probabilidade¹² explicam a ocorrência das reacções; por exemplo, uma reacção elementar¹³ de oxidação-redução é proibida, pelo princípio de exclusão de Pauli (princípio quântico), de envolver mais de dois electrões¹⁴

3 - OS NÍVEIS DA QUÍMICA E OS SEUS DISCURSOS

O carácter complexo e as raízes híbridadas¹⁵ da Química não impedem esta disciplina, de ter conceitos próprios (às vezes até indesejavelmente distintos de uns ramos da Química para outros) e linguagem e métodos bem característicos. Com base nas características que descrevemos de separabilidade dos aspectos quânticos e estatísticos e da dupla focagem no microscópico e no macroscópico podemos distinguir três tipos ou mesmo níveis de discurso na Química:

- (i) O nível estrutural ou quantum / electrónico, que trata da organização de electrões e núcleos em agregados (átomos, moléculas, iões, cristais, etc.)
- (ii) - O nível reaccional ou estatístico / molecular que trata da caracterização (tendência ou descrição detalhada) das reacções das entidades descritas no nível anterior
- (iii)-O nível macroscópico ou termodinâmico /clássico que trata da descrição macroscópica dos sistemas químicos e em particular das suas reacções (descritas microscopicamente no nível anterior).

Vamos, brevemente, considerar cada um destes níveis e procurar caracterizar os seus discursos.

3.1 - 0 nível estrutural ou quantum / electrónico

Numa perspectiva epistemológica corpuscular, que é como dissemos apanágio da Química, o nível mais

básico do discurso desta ciência, se excluirmos a Química Nuclear da nossa apreciação, é o que considera as estruturas atômicas e pluri-atômicas com base no protagonismo dos electrões. A representação formal de todos os elementos desta linguagem tem por base os símbolos químicos (referentes aos átomos, a que numa tradição alquímica e Daltoniana se atribui existência independente) e as fórmulas químicas que representam os materiais, com mais ou menos informação (podem ir desde as simples fórmulas empíricas até às detalhadas fórmulas estereoquímicas e aplicar-se tanto a compostos moleculares como a estruturas gigantes). Nestas fórmulas, por vezes, explicitam-se alguns electrões (electrões de valência) geralmente associados aos pares (dupletos de Lewis) em ligações localizadas.

Este é o panorama geral do discurso estrutural químico cuja aparente simplicidade esconde muitas complicações. Com efeito, o papel dos átomos na explicação Química é decisivo, desde a introdução por Dalton em 1807 da Hipótese Atômica, a que se seguiram, 50 anos mais tarde, as primeiras noções duradouras de estrutura molecular com Couper, abrindo caminho para os trabalhos mais conhecidos de Kékulé, Van't Hoff e Le Bel que se sucederam nas duas décadas seguintes. Tais trabalhos impuseram o conceito de molécula como arranjo razoavelmente rígido e estável de átomos no espaço tri-dimensional, supondo-se a existência de ligações entre pares de átomos. O papel do átomo, no entanto, não deixa de ser paradoxal, pois, quase que ao mesmo tempo que era entronizado na Ciência para além de qualquer dúvida¹⁶, convencendo os mais cépticos, o conceito de átomo que há cerca de um século servia de base às mais interessantes teorias químicas e conceitos ainda hoje mantidos por esta ciência (valência, afinidade, fórmulas, actividade óptica, etc.), é quase imediatamente desvalorizado pela negação da sua essência, ou mesmo pela admissão da sua não atomicidade, isto é, pelo

reconhecimento da sua divisibilidade, demonstrada por Thomson com a descoberta do electrão e modelada por Rutherford no átomo nuclear, após a experiência fundamental de Geiger e Marsden. Esta ideia é finalmente compatibilizada com os resultados experimentais dos espectros de riscas (para o átomo de Hidrogénio) por Bohr (1913) que vai buscar a ideia dos quanta usada pela primeira vez por Planck para a explicação da radiação do corpo negro (1900) e por Einstein na explicação do efeito fotoeléctrico (1905). É na vigência da teoria de Bohr que surge a ideia notável de responsabilizar os electrões pelas ligações estabelecidas entre os átomos e materializadas nos dupletos de Lewis que ainda hoje, diga-se o que se disser, constitui o cerne da teoria estrutural da Química, principalmente no importante ramo da Química Orgânica. Com efeito é com base nestas ideias tão simples, que dão um significado físico às noções já antigas de valência e afinidade química (em termos de carga eléctrica e das forças e energias associadas), que se progride substancialmente, através do génio notável de um homem - Sir Christopher Ingold - na descrição dos mecanismos da Química Orgânica, que se racionalizam através de propriedades de electrões como o efeito indutivo ou do comportamento dos substratos relativamente aos electrões como a electrofilia e a nucleofilia. Ideias simples como a das repulsões de pares, mais tarde envolvendo a atenção de homens notáveis como Sidgwick, Powell, Nyholm e Gillespie, explicam também cabalmente, em muitos casos, a forma das moléculas simples.

As leis quânticas de Bohr são introduzidas de uma forma ad-hoc, como leis quânticas da natureza (não teorias quânticas) segundo uma tendência que levou a considerarem-se como intrinsecamente quantizadas as grandezas físicas que tinham sido objecto de leis de conservação no Séc. XIX. Será preciso o reconhecimento duma propriedade fundamental da matéria importante a este

nível - a não comutatividade de certas observações incidindo sobre propriedades mecânicas - para despoletar os fundamentos racionais da moderna Mecânica Quântica. Como se sabe o desenvolvimento desta fez-se por duas vias que se baseiam em dois tipos de entidades matemáticas reconhecidamente não comutáveis: as matrizes e as posições e suas derivadas. A primeira, seguida por Heisenberg, leva à Mecânica das Matrizes enquanto que a segunda, seguida por Schrodinger leva à Mecânica Ondulatória.

Isto introduz naturalmente duas linguagens neste domínio, mas dá-se o caso de os primeiros Químicos, como Pauling, que tentam aplicar a Mecânica Quântica à solução dos problemas químicos, o fazerem exclusivamente na aproximação ondulatória. Se isto é bom por um lado por manter a uniformidade do discurso Químico, por outro afasta esta ciência da outra aproximação, que embora demonstradamente equivalente, serve de suporte à maior parte dos progressos da teoria quântica inicial, a ponto do efeito relativista do spin introduzido com toda a naturalidade na Mecânica das Matrizes por Dirac¹⁷, para eliminar a assimetria entre o tempo e as outras dimensões, aparecer um pouco excrescente no seio da química, como um quarto número quântico metido a martelo.¹⁸

O caminho que seguem os Químicos Quânticos, sempre dentro da Mecânica Ondulatória¹⁹, diverge quase desde o princípio.

Um primeiro grupo, baseado nas ideias de separação dos movimentos electrónicos e nucleares introduzida por Born e Oppenheimer, "importa" as ideias clássicas de estrutura molecular para a Mecânica Ondulatória dando origem à Teoria da Ligação de Valência (TLV). Assim, Pauling e Slater começam por tratar o problema de moléculas simples diatómicas (na esteira do que os físicos Heitler e London haviam feito para o ião H_2^+) e obtêm sucesso²⁰, pelo menos para a molécula de H_2 , estendendo rapidamente o processo

a moléculas mais complexas. A base dos cálculos era, em todos os casos, *combinações lineares de funções de onda atômica ligadas ao mesmo centro atômico* (base do conceito de hibridização que surge com perfeita naturalidade nesta teoria), falando-se em ressonância entre estruturas sempre que uma solução localizada não era suficiente para justificar as propriedades exibidas.

Um segundo grupo, de que faziam parte Hund, Lennard-Jones e Mulliken, formula uma teoria alternativa com base em *combinações lineares de funções atômicas de diferentes centros atômicos* (não necessariamente os ligados pelas teorias convencionais) e em que a ideia de localização e de dupletos localizados aparece apenas como um tipo de solução possível em certos sistemas. A normalidade está em funções policêntricas e como tal "deslocalizadas". É a **Teoria das Orbitais Moleculares (TOM)**.

Perante perspectivas tão diferentes, só se pergunta: como foi possível construir uma Química estrutural coerente (com um discurso coerente) baseada na teoria Quântica?

Vejamos, primeiro, as razões que apontam para uma certa simplicidade e, depois, como resolver a complicação proveniente daquelas duas perspectivas.

Assim, como se disse já, relativamente às forças envolvidas na caracterização deste nível estrutural - o nível estrutural químico - a situação é o mais simples possível: apenas são significativas as forças electromagnéticas, enquanto que nas situações estruturais macroscópicas (abordadas satisfatoriamente pela Física Clássica) são significativas as forças gravíticas e electromagnéticas e no núcleo se fazem sentir as forças nucleares fortes e fracas. A "pureza" do campo estruturante que a Química apresenta relativamente ao campo electromagnético, só tem paralelo com a Astronomia, para a qual só tem significado o campo gravítico²¹.

Quanto à estrutura do discurso estrutural químico, é habitual distinguirem-se dois subníveis, conforme

haja um só núcleo central - **estrutura atômica** - ou vários - **estrutura molecular** ou **gigante**. Essa distinção não é essencial, tendo em vista a desvalorização, já referida, da noção de átomo e porque, principalmente, se nos basearmos na Teoria das Orbitais Moleculares, a diferença formal esvai-se, ao representarem-se todos os electrões em orbitais, não necessariamente "localizadas" em um ou dois átomos²². De qualquer maneira, tanto a TOM como a TLV aproveitam como elementos básicos as soluções centrais (atómicas), mais simples, que são as soluções para o átomo de hidrogénio, corrigidas numa forma mais ou menos exaustiva para a presença de mais electrões.

Seja como for, os **sujeitos** da descrição estrutural/quântica são os electrões (particularmente os electrões de valência), sendo os **objectos** as estruturas que se obtêm (átomos, moléculas, iões, cristais, etc.) e sendo a **linguagem** fornecida pela Mecânica Quântica, através do delicado e controverso conceito de **ligação química** (vide a polémica relativamente recente entre Ogilvie e Linus Pauling surgida no *Journal of Chemical Education* [14, 15] que seria o **predicado** da linguagem estrutural, exprimindo essencialmente a **modificação relativamente à situação atômica** (ideal e hipotética).

Este conceito tem que entender-se, para ter uma certa universalidade, não da forma convencional materializada no duplete de Lewis cara aos Químicos, mas tão somente como **um abaixamento da energia** provocado pela solução "ligada", relativamente à solução não "ligada"²³. Isto também porque tal descrição energética, é a única maneira de descrever as "ligações" que conduzem a estruturas gigantes (a iónica e a metálica). Assim, o conceito de energia²⁴ que aparecia já de uma forma perfeitamente natural, caracterizando soluções estáveis da equação de Schrodinger num prolongamento do paradigma de Hamilton para a dinâmica²⁵, soluções essas que determinavam as funções de

base da ligação ou das orbitais moleculares, aparece também central na escolha destas funções²⁶

As bases do discurso estrutural possível são, sem dúvida, os postulados da Mecânica Quântica (representação proposicional rigorosa) e as suas consequências imediatas (como o princípio de incerteza de Heisenberg e o princípio de exclusão de Pauli). Há também, em face da insolubilidade rigorosa de sistemas mais complexos do que o do átomo de hidrogénio, uma quantidade de regras aproximadas (representações proposicionais não rigorosas, com diferentes graus de aproximação) como os métodos ab-initio, os cálculos semi-empíricos, a teoria do campo do ligando, etc., e a um outro nível (semi-quantitativo), o princípio de enchimento (*aufbau*), a regra do octeto, a teoria da repulsão dos pares electrónicos, juntamente com representações analógicas (modelos do átomo, das moléculas, dos cristais iónicos, dos cristais metálicos, das densidades electrónicas, dos potenciais etc.). A profusão de representações e conceitos explicativos é tão grande que se pode dizer que a situação é confusa, sendo isto não tanto devido ao apego que Ogilvie [14] denuncia a conceitos (como as orbitais ou a hibridização que não são mais do que métodos de cálculo dentro duma aproximação), mas que a meu ver se deve principalmente à confusão no mesmo discurso de conceitos com origem na Teoria da Ligação de Valência e de outros com origem na Teoria das Orbitais Moleculares, prática que infelizmente é muito comum na explicação Química mesmo a nível de livros de texto conceituados (para não falar também nos argumentos circulares mencionados por Ogilvie). Com efeito, há conceitos como hibridização ou deslocalização que tendo "nascido" numa das teorias não são completamente "transportáveis" para a outra. Estamos assim em presença de **dois "dialectos"** cujos termos não são e não devem ser arbitrariamente intercambiáveis. Esta situação é infeliz até porque dá às pessoas de fora da dis-

ciplina uma ideia da Química como uma Ciência conceptualmente fraca (como ainda não há muito tempo foi afirmado por René Tom [16], o "pai" da Teoria das Catástrofes), quando, de facto, o que existe é uma grande confusão quer de discursos, ou melhor de dialectos, a este como também, conforme veremos, a outros níveis!

A tendência didáctica actual consiste em fazer aparecer a ligação química, sempre que possível, na sua versão de Lewis, de duplete electrónico localizado. Com o advento do computador tornou-se possível a exploração das estruturas químicas numa forma mais fundamental [17] e mais consentânea com a concepção dominante da Mecânica Quântica²⁷ (a da Escola de Copenhaga). Exemplos disso são os programas HyperChem (para compatíveis) e CAChe (para Macintosh). Eles são ainda muito caros e estão orientados nitidamente para o ensino superior, principalmente ao manterem em aberto muitas possibilidades de cálculo acessíveis através de menus. Versões simplificadas destes programas poderão vir a produzir uma revolução básica no discurso estrutural da Química, ou mesmo na Semiótica da Química. De facto, o químico de hoje tem, como instrumento fundamental de comunicação e relacionamento dos seus conhecimentos, a ideia de ligação química localizada, o chamado duplete de Lewis. Tal ideia, como se sabe, não explica os casos todos, podendo falar-se da necessidade duma mudança de sistema de representação. É possível que, no futuro, esses quadros mnemónicos subjacentes ao conhecimento químico - as fórmulas - sejam substituídos por esquemas de ligação, rapidamente acessíveis por computador, contendo muito mais informação, como a carga, ordem de ligação, polarizabilidade, etc., capazes de ajudar a prever o comportamento reactivo dos compostos, até porque a Teoria das Orbitais Moleculares, em que se baseariam, é muito adequada à implementação em computadores. Diga-se que o advento duma tal

revolução seria extremamente útil para a uniformização conceptual da Química feita certamente à custa duma Teoria de Ligação de Valência tornada obsoleta.

3.2 - 0 nível reaccional ou estatístico / molecular

Este nível relaciona-se com o anterior através de conceitos ainda de descrição electrónica, como os de estado de transição e os de HOMO e LUMO, para além de todos os parâmetros quânticos que são indicadores de reactividade (polarização, polarizabilidade, ordem de ligação, etc.).

O nível em si é caracterizado por descrições que têm como **sujeito** moléculas ou conjuntos de átomos ou iões e por **objecto** as reacções químicas, constituindo as **frases** desta linguagem ou proposições desta teoria aquilo a que bastante impropriamente (baseados numa analogia tosca com a matemática) designamos por **equações químicas** e que têm a este nível uma leitura de representação dos fenómenos elementares (isto é, uma leitura "molecular", contrastando com a leitura molar do próximo nível). Existem neste nível, como veremos adiante, **dois tipos de linguagem** diferente (não simples dialectos, como acontecia no nível anterior): uma, **estocástica**²⁸, seguindo o paradigma estatístico iniciado no séc. passado por Maxwell a propósito da teoria cinética dos gases; e outra, **determinista** (embora, como veremos, contendo uma parcela estocástica) seguindo o "modelo" das equações diferenciais inaugurado por Newton na Dinâmica e que se estendeu ao estudo de quase todos os fenómenos dinâmicos (electricidade, acústica, etc.). De facto, ao contrário do que acontecia com os aspectos estruturais em que a dependência temporal se podia ignorar, neste nível descritivo tal não acontece; ela própria é essencial à descrição, de forma que há pelo menos dois tipos de discurso: um que apenas pretende descrever a

tendência dos sistemas e outro que especificamente dá conta da dependência funcional das quantidades químicas em ordem ao tempo, ambos podendo ter o suporte de teorias muito diversas, como a teoria das colisões, ou a teoria do estado de transição. Em tais discursos está sempre presente uma propriedade chamada **energia**, qualquer coisa que se pode referir a um processo contabilístico que dá sempre o mesmo resultado (vide a alegoria dos cubos com que magistralmente Feynman "capta" o conceito - cf. Leitura suplementar) e em que surge a **entropia** apenas como uma maneira de contabilizar de uma forma sumativa e não multiplicativa as probabilidades das situações encontradas.

O primeiro discurso - **Termodinâmica Estatística** - tem uma base perfeitamente estocástica (mas aqui o estocástico é de natureza estatística e não fundamental como na Mecânica Quântica) baseada na ideia de distribuição (de energia, velocidades, etc.), ocupando o **factor de Boltzmann** ($e^{-E/KT}$) um papel central. Considerando o espaço de fases dos sistemas Químicos, tal discurso que apenas aponta tendências da evolução desses sistemas, leva à consideração de atractores para os sistemas químicos, sejam eles os **atractores pontuais** que conduzem ao equilíbrio químico convencional, os **atractores circulares** que conduzem às menos familiares reacções oscilantes ou ainda a **atractores estranhos** que conduzem ao Caos! As duas últimas situações, embora frequentes em ramos como a Bioquímica, pouco ou nada são estudadas em abordagens convencionais da Química, mas também nada justifica que esta situação se mantenha, com os modernos instrumentos para estudar sistemas complexos, como são os computadores.

O segundo tipo de discurso - **Cinética Química** - descreve, em função do tempo, o comportamento das espécies químicas em presença, com expressões em que intervêm velocidades de reacções (derivadas em ordem ao tempo das concentra-

ções de espécies químicas), expressões algébricas dessas ou doutras concentrações e um factor designado por velocidade específica que depende das condições das reacções, entre as quais a temperatura a que se dá. Tal tipo de discurso é de facto um discurso híbrido, pois é determinista, na medida em que usa equações diferenciais, e é estocástico na medida em que pressupõe uma distribuição de velocidades e energias de acordo com determinado modelo estatístico. Pode mesmo dizer-se a partir da expressão genérica da velocidade de uma reacção

$$-d [R] / dt = k f ([A] , [B] \dots)$$

que há uma completa separabilidade dos dois aspectos e, portanto, das duas linguagens, a estocástica aplicando-se a k , onde sobressai a dependência da temperatura, e a determinística aplicando-se a f , onde sobressai a dependência explícita das concentrações e implícita do mecanismo das reacções. A gramática deste discurso é a dos mecanismos das reacções em que os aspectos quânticos detalhados (como as características de simetria das HOMO e das LUMO) são conciliados com os aspectos estatísticos reaccionais. Determinista, na medida em que usa equações diferenciais, pode, em certos casos, como o de autocatálise ou catálise cruzada de reacções bioquímicas, conduzir a percursos complicados, com uma certa periodicidade e mesmo a situações caóticas - Caos determinístico - facilmente caracterizáveis através da não linearidade das equações diferenciais subjacentes. Também aqui o computador, como modelador dinâmico por excelência, através de ciclos sucessivos de iterações, pode ser um bom suporte para este discurso!

3.3 - 0 nível macroscópico ou termodinâmico /clássico

Este nível é caracterizado por descrições que têm como **objecto** porções macroscópicas de matéria, ditos sistemas termodinâmicos e

como **sujeitos**, variáveis que lhes estão associadas, designadas por funções de estado e como **linguagem**, a Termodinâmica Clássica, que remonta ao tempo de Carnot.²⁹ As **frases** desta linguagem ou proposições desta teoria são também designadas por equações químicas e têm a este nível uma leitura de representação dos fenómenos referida à unidade de quantidade de substância das espécies envolvidas com um coeficiente estequiométrico l na referida equação (isto é, uma leitura molar contrastando com a leitura "molecular" do nível anterior). A **energia** aqui aparece como uma das funções de estado, a Energia Interna, relacionada com fenómenos fronteira, tal como a produção de calor e trabalho, e a **entropia** como associada à irreversibilidade dos fenómenos.

Uma das mais espantosas descobertas da humanidade é a da sinérgica, que se pode descrever como a possibilidade de sistemas extremamente complexos e vastos se deixarem descrever por um pequeno número de parâmetros. É dessa descrição que trata a termodinâmica clássica que constitui o último nível de descrição química. É importante salientar que existe uma perfeita correspondência entre os conceitos deste nível e os da termodinâmica estatística do nível anterior³⁰, embora estes dois discursos tenham consistência própria e sejam formalmente independentes.

É a este nível que se fazem muitas das determinações energéticas experimentais que servem depois para racionalizar os discursos dos outros níveis. Das variáveis que se determinam a este nível devem salientar-se o ΔH^0 (variação de entalpia padrão), objecto da termoquímica e cuja determinação se faz experimentalmente com calorímetros, cuja generalização se pode fazer pela lei de Hess e que serve essencialmente para caracterizar as trocas de calor em reacções a pressão constante (como são a maior parte das reacções químicas) e também para efectuar correcções de outras funções ou quantidades como a energia livre ou

as constantes de equilíbrio quando a temperatura não é a padrão.

O trio ΔG^0 (variação de energia livre de Gibbs padrão), E^0 (potencial electroquímico) e K (constante de equilíbrio) desempenha um papel especialmente importante na previsão das reacções químicas e considerações de estabilidade de compostos, constituindo uma das principais informações existentes nas Tabelas Químicas. Sendo todas estas grandezas interconvertíveis através de fórmulas simples e sendo a primeira, como função de estado que é, manipulável pela lei de Hess (tal como a entalpia, embora aqui as variações com a temperatura sejam muito maiores e precisem de ser corrigidas) é portanto generalizável a outras reacções; E^0 tem a grande vantagem de poder ser determinado experimentalmente pela construção de pilhas adequadas e K conduz rapidamente aos cálculos estequiométricos relevantes.

4 -A ESTRUTURA DA QUÍMICA E OS SEUS DISCURSOS

A estrutura formal da Química foi imposta pela História e não é, de todo, lógica. De facto, não há nenhuma lógica em divisões tais como a Química Orgânica (porque realçar um elemento?) ou Química-Física (não será toda a Química, Física?).

Racionalmente, a estrutura da Química deveria ser determinada pela sua estrutura teórica (Mecânica Quântica e Mecânica Estatística - ver 2), os seus níveis teóricos, os seus discursos (ver 3) e os seus métodos de validação experimental ou de refutação (o último caso aplicando-se se seguir uma aproximação Popperiana da Ciência). A Química aparece de facto como um corpo teórico de conhecimentos apoiado na Mecânica Quântica e Mecânica Estatística tendo ligado um corpo experimental constituído não só por práticas observacionais mas também e acima de tudo por regras que ajudam a interpretar os resultados.

Estas extensões empíricas são, de facto, “janelas” químicas sobre o Mundo que se organizam em ramos e que tem arquitecturas peculiares implicando não apenas os métodos observacionais e experimentais, mas acima de tudo um enquadramento para interpretar as observações. O resultado é aquilo a que correntemente se chama discurso experimental e que se diferencia formalmente dos discursos teóricos tratados em 3.

Um dos mais importantes problemas em epistemologia é o de estabelecer se uma completa correspondência, ou pelo menos correlação, é possível entre as duas linguagens. Embora não tenhamos veleidades de resolver duma forma completa esse importante problema, é possível contribuir para a sua resolução ao indicar os mais importantes destes ramos experimentais e tentar correlacioná-los com alguns dos discursos teóricos:

- (i) - Métodos físicos para determinar estruturas, os métodos espectroscópicos, quer os baseados na interacção de radiações com a matéria (difracção de raios X ou difracção electrónica) quer os baseados na interacção de campos com a matéria (RMN ou RPE); claramente relacionados com o nível reaccional (1°) do discurso teórico da Química.

- (ii) - Química analítica convencional qualitativa, quantitativa ou instrumental, também relacionada com o 1° nível

- (iii) - Investigação empírica directa sobre as expressões de velocidade, relacionadas com o 2° nível global.

- (iv) - Investigação sobre mecanismos das reacções, relacionadas com a componente determinística do 2° nível, essencialmente especulativa e recorrendo ao suporte de (i), (ii) ou ambos, para confirmar estruturas de intermediários.

- (v) - Termoquímica, relacionada com o 3° nível e indirectamente com a termodinâmica estatística, tendo por objectivo principal o determinar entalpias de formação de compostos (ΔH^{0f}) com as quais se podem

determinar as entalpias de todas as reacções através da lei de Hess.

- (vi) - Electroquímica também relacionada com o 3° nível e indirectamente com a estatística termodinâmica, tendo por objectivo principal o determinar os potenciais electroquímicos (E^0), facilmente relacionáveis com as constantes de equilíbrio e com a energia livre de Gibbs.

5 - A ENERGIA COMO CONCEITO INTEGRADOR DA QUÍMICA E ARTICULADOR DA QUÍMICA COM AS OUTRAS CIÊNCIAS

Na Química, conforme vimos em 3.1, no nível estrutural ou quantum / electrónico a energia aparece de uma forma perfeitamente natural, caracterizando soluções estáveis da Equação de Schrodinger num prolongamento do paradigma de Hamilton para a dinâmica e que pela primeira vez introduziu, de uma forma coerente o conceito de energia³¹. Temos também [18] vários conceitos energéticos utilizados no discurso estrutural da Química que são uma série de conceitos especificamente atribuíveis aos movimentos a nível molecular, especialmente os electrónicos (atribuíveis aos electrões) mas que se podem definir também a nível macroscópico pelo conhecido artifício molar. Temos entre outros: energia de ionização, afinidade electrónica, energias das orbitais, etc.

No nível reaccional ou estatístico / molecular está também sempre presente uma propriedade chamada energia; qualquer coisa que se pode referir a um processo contabilístico que dá sempre o mesmo resultado. Como processos energéticos utilizados no discurso reaccional da Química temos [18]: cinética molecular, condutibilidade, quimioluminescência e probabilidade (entropia).

Finalmente, no nível macroscópico ou termodinâmico / clássico a energia aparece [18] como interconversões e transferências de energia, e ainda no significado molar da dispersão e degradação da energia e ainda da energia de activação.

O conceito de energia é, portanto, um denominador comum [18, 20] de todos os discursos da Química. Trata-se, no entanto, de um conceito teórico, que aparece essencialmente como a quantidade que é conservada em qualquer transformação (1° princípio-vide a alegoria de Feynman na leitura complementar) e que interage com a matéria segundo leis probabilísticas (2° princípio) e para o qual todas as tentativas feitas [21] para a aplicação de um modelo operacional³², falham, falhando também as tentativas de usar um modelo de dupla linguagem (teórica e observacional) [22]. Não admira pois, que não só os alunos apresentem grandes dificuldades como também, e principalmente, os próprios professores não se sintam à vontade no tópico. Estudos recentes em que foram entrevistados 11 professores de Física e Química, revelaram que só 1 tinha um conceito teórico correcto desta grandeza! Com efeito as concepções alternativas sobre este tópico proliferam e estendem-se a tópicos afins como o calor³³.

De qualquer modo, como vimos, a Química não é só teórica, mas *também* experimental³⁴ sendo de incentivar um equilíbrio razoável entre o empirismo e o racionalismo já advogado por Bacon [23] e muito enfatizado por Bachelard [24] e mais recentemente por Wittgenstein [25]. Na Química experimental há pelo menos três “janelas”, ou melhor, enquadramentos lógicos para interpretar os resultados experimentais que usam o conceito de energia: os métodos espectroscópicos servindo especialmente o nível estrutural; a Termoquímica (que determina a entalpia ΔH) e a Electroquímica (que dá os valores dos potenciais electroquímicos), métodos que servem especialmente os níveis reaccionais. Todos estes métodos usam explicitamente o conceito de Energia embora, como dissemos, tenha sido impossível correlacionar completamente esta linguagem observacional com a linguagem teórica.

Por outro lado, o paradigma actualmente prevalecente em Educa-

ção Científica - o das concepções alternativas [26] - tem revelado grandes dificuldades e principalmente falta de permanência das formulações da Física baseadas numa acção a distância, muito particularmente da Mecânica Newtoniana [27], baseada no conceito de força. Este é aparentemente mais simples que o conceito de energia que na formulação Hamiltoniana (posterior, historicamente) toma o lugar de conceito central, mas tal simplicidade é, de facto, aparente por ser simplesmente derivada de concepções alternativas³⁵, nada tendo a ver com a concepção Newtoniana de força. De facto, sendo tanto força como energia conceitos extremamente difíceis porque teóricos, eles fundamentam duas linguagens, rigorosamente equivalentes no que diz respeito a Mecânica Clássica [28]. Para saber qual das aproximações deve prevalecer por critérios didácticos é fundamental afirmar que os conceitos não devem ser julgados isoladamente, como uma certa formulação da teoria das concepções alternativas inspirada na Pedagogia do Não de Bachelard pretende [29], mas devem ser julgados pela compatibilidade com as estruturas de acolhimento com que entram em interacção [30], numa palavra, pela adequação da linguagem conceptual à estrutura mental do aprendiz. Desde logo sendo a energia um fenómeno local, não envolvendo acções à distância, o seu tratamento é operacionalmente menos complexo e sendo uma noção escalar, elimina mesmo a necessidade duma formulação vectorial da dinâmica (restringindo-a à cinemática). Por outro lado, o conceito de energia adapta-se também muito melhor à termodinâmica nas suas versões clássica (a que a força não se adapta) ou estatística (em que o calor se pode obter como soma dos trabalhos microscópicos não orientados...). Também a noção de campo resulta muito bem em todos os ramos da Física, associada, muitas vezes, a grandezas vectoriais (como o próprio campo eléctrico e magnético), mas tendo sempre subjacente o

conceito escalar e local de energia. Finalmente não é demais lembrar que a Teoria da Relatividade ao promover a equivalência entre massa e energia e a Mecânica Quântica ao basear (na formulação de Schrodinger) os seus resultados numa adaptação das equações de Hamilton (precisamente aquelas que introduziram o conceito de energia na Física!) não fazem mais que reforçar a centralidade e a importância deste conceito nas Ciências Físicas. Fora destas, o conceito impõe-se também na Biologia, onde a Bioenergética é um ramo cada vez mais importante, e em áreas como a teoria da informação, onde conceitos relacionados com a energia, como a entropia, desempenham um papel fundamental.

Sendo assim, a linguagem centrada na energia impõe-se, em todas as Ciências. Permitam-me que lance um apelo aos responsáveis pelo desenvolvimento curricular nas outras áreas, mormente na Física, para que reconheçam que é tempo de abandonar estratégias antigas, apenas com inegável interesse histórico, e procurar centrar a linguagem da Ciência no conceito de Energia, pois que, para além do que foi referido, como dizia Pagels [31] no seu prefácio ao Código Cósmico, "o mundo visível não é matéria nem espírito, mas a invisível organização da energia"

LEITURA SUPLEMENTAR

Alegoria de Daniel, o travesso. "A mãe do Daniel ofereceu-lhe 28 blocos indestrutíveis para ele brincar. E, dia após dia, por mais que o Daniel pretendesse esconder alguns dos blocos, a mãe acabava sempre por descobrir (mesmo sem os observar directamente quando estavam fechados numa caixa ou escondidos na água suja de um tanque), que o número total de blocos era o mesmo. Com o aumento gradual da complexidade das brincadeiras do Daniel (quantas vezes a Natureza também parece brincar!) ia surgindo a necessidade de introduzir termos abstrac-

tos de modo a calcular o número total de blocos. Ao fim e ao cabo acabava-se por verificar a seguinte "lei fantástica": a quantidade de blocos mantém-se inalterável independentemente das travessuras do Daniel". (Feynman)

* Universidade do Porto
R. de Ceuta 118 - 6º andar, sala 44
4000 Porto

NOTAS

¹ Tal paradigma baseia-se nas ideias de que o conhecimento é construído e é-o a partir das concepções mais ou menos ingénuas e espontâneas dos aprendizes, que deverão, ser o ponto de partida para qualquer estratégia eficaz de ensino-aprendizagem

² O que, mesmo assim, não evitou que Boltzmann se tivesse suicidado!

³ Um dos seus três artigos de 1905; os outros eram o da Relatividade Restrita e o do Efeito Fotoeléctrico!

⁴ Note-se que em Inglaterra já apareceu esta disciplina na parte terminal do curriculum do ensino secundário

⁵ Note-se que os espaçamentos rotacionais, sendo mínimos, permitem que quase todos os estados quânticos estejam ocupados, enquanto que os vibracionais, intermédios, caracterizam-se pela ocupação não só do estado fundamental como também de alguns dos excitados. O espaçamento entre os níveis electrónicos é suficientemente grande para, a temperaturas como as que prevalecem na crosta terrestre, se terem apenas os níveis fundamentais significativamente preenchidos. Assim é que a caracterização destes níveis é geralmente suficiente para os problemas estruturais em Química, só se tendo que recorrer as soluções excitadas para descrições de estados de transição e reacções fotoquímicas, que de qualquer modo correspondem já ao segundo nível de discurso químico.

⁶ Pelo princípio de exclusão de Pauli

⁷ É nisto que consiste o conhecido princípio de *aufbau* ou de enchimento

⁸ Não confundir com temperatura crítica

⁹ Bent propõe 10 cm para a translação, 3×10^{-7} cm para a rotação, 3×10^{-9} cm para a vibração, 10^{-7} cm para os movimentos electrónicos e 10^{-12} cm para os nucleares.

¹⁰ Como exemplos temos o 10º e 11º anos e as duas partes do 12º ano

¹¹ *Highest occupied molecular orbital* e

lowest unoccupied molecular orbital, respectivamente: orbital ocupada de maior energia e orbital desocupada de menor energia, cuja importância se refere adiante (3.2)

¹² De choque eficaz se estivermos a trabalhar na Teoria das Colisões

¹³ Cineticamente simples, ou num só passo

¹⁴ (Na sua forma dinâmica o princípio de exclusão de Pauli, poderá enunciar-se como: mais de dois electrões, como fermiões que são, não podem ter a mesma história.

¹⁵ Como se viu, na Mecânica Quântica e na Mecânica Estatística

¹⁶ Artigo de Einstein sobre o Movimento Browniano

¹⁷ Realmente a elegante aproximação de Dirac baseia-se nos seus famosos operadores escada que se aplicam não às variáveis mecânicas mas às populações (o que mostra mais uma vez a não separabilidade rigorosa dos aspectos quânticos e estatísticos).

¹⁸ Um pouco como haviam sido os n^{os} quânticos no modelo de Bohr.

¹⁹ Embora o físico Pauli tenha sido o primeiro a resolver o átomo de Hidrogénio, dentro da Mecânica das Matrizes.

²⁰ Por cancelamento de erros como Ogilvie insinua?

²¹ Note-se que, se se considerarem fenómenos como a Radioactividade no âmbito da Química, nem por isso se perde esta unidade estruturante, uma vez que se sabe que a Radioactividade é um fenómeno pelo qual é responsável a forma nuclear fraca e que por outro lado, conforme se disse, se podem unificar os campos electromagnético e o das forças fracas, na chamada força electrofraca.

²² Para a teoria de ligação de valência: electrões de cerne/minimamente alterados relativamente à situação de átomo livre e electrões de valência em dupletos ligantes ou não compartilhados ou ainda excepcionalmente deslocalizados entre estruturas ressonantes

²³ Note-se o que foi dito sobre a maneira de cumprir o segundo princípio para os níveis energéticos electrónicos às temperaturas correntes.

²⁴ No que toca aos problemas essenciais de estrutura química, conseguimos evitar-se as complicações dinâmicas, já que as soluções estacionárias da equação de Schrodinger, caracterizadas por um valor determinado de energia, são inteiramente satisfatórias

²⁵ Que pela primeira vez introduziu, de uma forma coerente (e em alternativa ao conceito de força) o conceito de energia (Valente e Costa Pereira, 1990)

²⁶ Conjunto de estruturas ressonantes no caso da teoria de ligação de valência ou os HOMO e LUMO da teoria das orbitais moleculares

²⁷ Este é um paradigma estocástico (por con-

traposição a determinístico) mas em que os fenómenos fundamentais são realmente (e não estatisticamente) aleatórios

²⁸ O termo aqui é também usado em contraposição a determinística, mas sendo a origem dessa aleatoriedade estatística.

²⁹ Pode e deve falar-se mesmo numa Termodinâmica Química já que para além de introduzir conceitos novos como potencial químico, afinidade, fugacidade, refere todas as suas variáveis à unidade de quantidade de substância-a mole, no SI.

³⁰ Veja-se a título de exemplo a correspondência entre os conceitos de temperatura nos dois níveis ilustrada no modelo do sólido de Einstein (Costa Pereira 1990)

³¹ A aproximação de Lagrange, sendo ainda incoerente dum ponto de vista formal

³² Definido, como é habitual em Física, estipulando unidades e critérios de igualdade e multiplicidade

³³ Tantas vezes substantivado, confundido com energia interna, etc .

³⁴ Como é o caso de todas as Ciências quando ultrapassam uma fase incipiente de classificação em que a observação prevalece sobre a experimentação.

³⁵ Como a ideia de impulso, ou a proporcionalidade à velocidade.

BIBLIOGRAFIA

1. Y. Bertrand, *Teorias de Aprendizagem Contemporâneas*, Instituto Piaget, 1991.
2. J. K. Gilbert & D. M. Watts, Concepts, Misconceptions and Alternative Conceptions: *Changing Perspectives in Science Education*, **10** (1983) 61-98.
3. D. Costa Pereira, *The Structural Analysis of Instructions Material Using Diagraph Technique*, MSc dissertation, UEA, Norwich, 1977.
4. D. Costa Pereira, *Structure of Communication and the Learning of Chemistry*, PhD dissertation, UEA, 1979.
5. D. Costa Pereira, C. Alves, L. Lencastre, *Jornal de Psicologia*, **6,5** (1987) 3-8.
6. J. Ogborn, The Nature of Science and its Implications in Science For All, *Actas do I Encontro sobre Educação em Ciências*, 107-124, Braga, 1988.
7. D. Costa Pereira, Impacto das Novas Tecnologias de Informação nas Estratégias de Ensino da Química, *Revista Portuguesa de Educação* (1991a).
8. R. Harré, *As Filosofias da Ciência*, Edições 70, 1984.
9. H. A. Bent, *The Second Law, and Introduction to Classical and Statistical Thermodynamics*, Oxford University Press, 1965.

10. D. Costa Pereira, *Boletim da SPQ*, 39, (Série II) (1990a) 31-35.

11. M. Ribeiro, D. Costa Pereira, Concepções Erradas sobre Energia, Entropia e Conceitos Afins em Alunos do Ensino Terciário, *Revista Portuguesa de Educação*, (1989).

12. M. Ribeiro, D. Costa Pereira, R. Maskill *International Journal of Science Education*, **12**, **4** (1990) 391-401.

13. P.N. Johnson, *Mental Models*, Cambridge University Press, Cambridge, 1983.

14. J. F. Ogilvie, *J. Chem. Educ.*, **67** (1990) 280-292.

15. L. Pauling *J. Chem. Educ.*, **69** (1992) 519-521.

16. R. Tom, *Parábolas e Catástrofes*, Publicações Dom Quixote, 1985.

17. D. Costa Pereira, Hipermédia no Ensino da Química, *Actas do Encontro Computadores no Ensino da Química*, Coimbra, 1990b.

18. V. M. S. Gil, *Boletim da SPQ*, 32/33, II Série (1988) 15-31.

19. D. Costa Pereira, *Boletim da SPQ*, 46, (Série II) (1991b) 31-35.

20. D. Costa Pereira, Hypermedia and Science Education, - The Case of Chemistry, 54-60, in *"Hypermedia Courseware: Structures of Communication and Intelligent Help"*, Nato Advanced Series, Springer Verlag, 1992.

21. R. U. Sexl, *European Journal of Science Education*, Vol. 3, **3** (1981) 285.

22. R. Carnap, *Einführung in die Philosophie der Naturwissenschaften*, Munich, 1969.

23. F. Bacon, *Novum Organum*, Londres, 1620.

24. G. Bachelard, *Le Nouveau Esprit Scientifique*, Paris, 1934.

25. L. Wittgenstein, *On Certainty*, Blackwell, Oxford, 1969.

26. R. Driver, *The Pupil as Scientist*, Milton Keynes: Open University, 1983.

27. M. Sequeira, L. Leite, Newton's Third Law: a Study on Secondary School and University Student's Alternative Conceptions. *Actas da 13^o Conferência da ATEE*, Barcelona, 1988.

28. R. L. Gregory, *Mind in Science, A History of Explanations in Psychology and Physics*, Weidenfeld and Nicolson, Londres, 1981.

29. M.E.V.M. Santos, *Mudança Conceptual na Sala de Aula*, Biblioteca do Educador, Livros Horizonte, 1991.

30. A. Giordan, G. Vecchi, *Les Origines du Savoir*, Delachaux & Niestlé, Neuchâtel - Paris, 1985.

31. H.R. Pagels, *O Código Cósmico, A Física Quântica como Linguagem da Natureza*. Gradiva, 1982.

A Química na Europa. Sucessos no Passado e Direcções para o Futuro

Apreciação global das novas Necessidades na Educação em Química[†]

Uma Europa em mudança inserida num mundo que também está a mudar rapidamente traz novos problemas e impõe necessidades novas na educação em química em todos os países envolvidos, tanto individual como colectivamente, como partes da União Europeia.

A Europa tem uma grande tradição na área da Química: na investigação, no ensino e na indústria. Esperamos que os nossos sucessos do passado nos ajudem a encontrar direcções para o futuro em resposta às mudanças rápidas que estão a ocorrer.

As principais mudanças a que assistimos durante os últimos anos são as seguintes:

1. A massificação do ensino superior que implica, em muitos casos, uma sobrelotação das salas de aula e dos laboratórios e o recrutamento de estudantes que podem não estar ou suficientemente motivados, ou adequadamente preparados.

Como conciliar o ensino destes grandes números usando recursos limitados e, ao mesmo tempo, treinar a elite de químicos de que a Europa precisa?

Alguns dos relatórios nacionais fazem eco da percepção dos professores universitários de que os alunos entram no ensino terciário com uma formação muito pobre em Química, em, particular, e em ciência e matemática, em geral. Tratar-se-á de um novo fenómeno ou de uma nova percepção de uma situação antiga? Nós, nas Universidades, treinamos os professores do ensino secundário. Podemos nós influenciar o estabelecimento dos currículos? O que é claramente necessário é uma interacção mais forte entre os professores universitários e os seus pares mais importantes ao nível do ensino secundário.

2. Uma recessão económica que se tem arrastado e que tem tido dois efeitos principais:

i) Em muitos países os governos cortaram drasticamente os orçamentos das Universidades tornando as condições do ensino e da investigação ainda mais precárias. Um dos relatórios nacionais, por exemplo, menciona que se tornou necessário cancelar 50% das as-

sinaturas das revistas científicas e cortar completamente a aquisição de livros de texto, depois de os cortes orçamentais terem atingido o nível de 20% ao ano.

Esta situação pode não ser tão drástica noutros países. Mas eu não posso deixar de me perguntar se todos os cortes que sofreram os orçamentos das Universidades nos nossos países se justificam somente pela recessão económica ou se há, de facto, uma verdadeira falta de compreensão da importância do trabalho feito nas Universidades (tanto no ensino como na investigação) por parte dos políticos dos nossos países.

ii) O segundo efeito da recessão económica reflecte-se na indústria química e conduziu não só à redução da contratação de químicos como também, em alguns casos, à redução das actividades de I&D. É interessante conjecturar como é que a indústria química recuperará destas medidas de curto prazo a que foi obrigada, e que escolheu adoptar, se e quando a situação económica mudar.

3. A terceira mudança que ocorreu em anos recentes foi a mudança da natureza da própria indústria química

i) Uma clara mudança para a produção de produtos de especialidade, o que requer químicos com um amplo conhecimento de Química e com uma criatividade ainda maior.

ii) A clara predominância das companhias multinacionais, que escolhem, a todos os níveis, os mercados mundiais mais adequados ou mais rentáveis. Um dos relatórios nacionais vai ao ponto de afirmar que "questões relacionadas com uma dimensão europeia do curriculum de Química não são relevantes no que diz respeito às grandes companhias da indústria química"

Não nos podemos também esquecer que há muitas áreas de actividade fora da indústria química que também necessitam de pessoas com treino em química e que, todos os dias se abrem novas oportunidades para os nossos graduados.

4. A quarta mudança ou, talvez mais adequadamente, desafio, é a construção de uma União Europeia

num processo constante de alargamento. Para ajudar a criar um sentimento de cidadania comum e também promover a prevista e desejável mobilidade dos trabalhadores, é essencial adquirir um melhor conhecimento mútuo das novas instituições universitárias, assim como um nivelamento por cima dos seus padrões académicos, apesar das diferenças que resultam do seu diferente passado histórico, e que são importantes manter porque representam a riqueza da diversidade na União Europeia.

5. Os quatro pontos que levantei até agora são, se posso usar a expressão, externos à própria Química. O quinto ponto que gostava de fazer resulta do desenvolvimento exponencial da Química como ciência.

Como todos sabemos, o número de factos, interpretações e teorias, novos campos de investigação, muitos deles de natureza interdisciplinar, estão a aumentar a um ritmo enorme na Química e assistimos, quase mensalmente, ao aparecimento de uma nova revista científica.

Como, naturalmente, toda esta riqueza de conhecimento não pode ser ensinada ao nível da licenciatura, impõe-se uma grande responsabilidade na escolha de um curriculum que tenha qualidade e que, ao mesmo tempo, responda as seguintes exigências:

i) ser moderno e abrir novas perspectivas

ii) ser equilibrado entre factos e teorias e entre diferentes áreas do conhecimento químico

iii) ser adequado às necessidades da indústria química e a outras áreas das necessidades societais.

Esta última exigência poderá ser uma a que dificilmente se poderá responder uma vez que não é inteiramente claro quais serão essas necessidades daqui a 4-5 anos, quando os nossos actuais caloiros saírem da universidade para um mundo em mudança tão rápida.

Devemos formar generalistas, ou especialistas, ou ambos?

Deveríamos tentar, sempre respeitando a desejada diversidade, concordar e construir um curriculum central para o ensino da Química? Seria dese-

jável, ou fará mais sentido ter, numa base voluntária, um curriculum comum de Química em alguns departamentos de algumas universidades europeias que poderia funcionar como uma experiência piloto?

Os pontos que levantei até agora traduzem o que li nos relatórios nacionais apresentados a esta reunião — quer porque estavam explicitamente referidos, quer porque deles me apercebi lendo nas entrelinhas.

Referirei agora alguns aspectos mais de pormenor mencionados naqueles relatórios.

1. É curioso notar uma necessidade apresentada, mencionada quase unanimemente, a qual não tem nada a ver directamente com a química: **a questão da língua.**

A maior parte dos países defende que os químicos deveriam saber outras línguas europeias para além da sua, mas todos concordam que, presenteemente, o inglês é a **língua franca** da comunidade científica.

E o domínio da língua inglesa é importante não só para a interacção científica (os químicos dos países europeus publicam principalmente em inglês e esta é a língua oficial da maior parte das conferências), mas também para o ensino (a maior parte dos livros de texto estão escritos em inglês), como também para a mobilidade de estudantes e professores.

É também mencionado, muitas vezes, que apesar da necessidade de um bom domínio da língua inglesa, o estudante que vai frequentar uma universidade doutro país deveria também aprender a língua (e a cultura) desse país como parte da sua formação como cidadão europeu.

2. A interdisciplinaridade é também muito frequentemente mencionada como uma necessidade na educação em Química na Europa. Esta necessidade decorre, em grande parte, das mudanças que estão em curso e que já mencionei anteriormente.

Engenharia química, economia e “marketing” são os assuntos mais mencionados como sendo desejável integrá-los no curriculum de Química. Questões relacionadas com problemas

ecológicos e um crescimento sustentado são também mencionadas como sendo aspectos necessários na formação dos químicos, porque os químicos, mesmo que não sejam os únicos, são, pelo menos, os que podem trazer soluções para este problema.

3. A mobilidade é a bandeira comum a todos os relatórios nacionais.

Mobilidade de estudantes, mobilidade de professores e, como um relatório nacional refere, mobilidade dos funcionários administrativos “senior” envolvidos na mobilidade dos primeiros.

Se não houvesse consciência da importância da mobilidade de estudantes e de professores entre as diferentes universidades europeias o programa ERASMUS nunca teria existido e este congresso não faria sentido.

Para além de um aspecto óbvio, que é ajudar a fortalecer a identidade europeia, a mobilidade poderá também ajudar a resolver uma das necessidades da educação em Química na Europa que é aumentar a qualidade do ensino da Química no terciário.

A experiência de ensinar alunos com um passado académico diferente do dos alunos habituais, ou ser ensinado por um professor com qualificações académicas e pedagógicas diferentes das dos professores a que os alunos estão habituados, é certamente gratificante tanto em termos pessoais como institucionais e pode contribuir para elevar os padrões académicos.

Uma ligação mais íntima entre a mobilidade para actividades de ensino e a mobilidade para actividades de investigação é também proposta num dos relatórios nacionais.

Outra grande vantagem da mobilidade, especialmente a do corpo docente, é a sua contribuição para uma compreensão mútua dos diferentes sistemas educacionais e conhecimento das instituições. Isto simplificaria muito o reconhecimento de graus académicos que é, aparentemente, um objectivo europeu.

Vários problemas foram apresentados nos relatórios nacionais como representando dificuldades consideráveis ao aumento da mobilidade académica na Europa:

i) Diferentes calendários do ano escolar;

ii) Diferentes sistemas de classificação dos alunos;

iii) Diferentes definições do que é **um crédito ou um ponto;**

iv) Uma exigência exagerada de que o treino na Universidade estrangeira siga de perto o curriculum da universidade de origem.

v) A dificuldade na aceitação automática dos créditos obtidos na universidade estrangeira na validação do grau a obter na universidade de origem.

vi) A falta de um livro que descreva claramente a organização do ensino e os requisitos para obtenção do grau em cada país, assim como o curriculum das várias faculdades;

vii) Falta de informação sobre a disponibilidade de cada instituição para aceitar estudantes ou pessoal docente de universidades estrangeiras;

viii) Alguns outros problemas mais imediatos, os quais embora aparentemente secundários são muito importantes, são também referidos. Por exemplo:

- dificuldade de alojamento;
- a adequação (ou não!) dos quantitativos das bolsas;
- os diferentes sistemas fiscais de cada país;
- a necessidade de preservar os direitos académicos, nos seus próprios países, dos professores que optam pela mobilidade.

Estou certo de que as entidades encarregadas de promover a mobilidade na Europa, quer a nível nacional quer na Comissão das Comunidades Europeias, conhecem bem estes problemas. No entanto, o simples facto de eles terem sido referidos tão veementemente nos relatórios nacionais sugere que há ainda muitas situações por resolver que devem merecer a atenção dos responsáveis pelas decisões no que respeita a mobilidade na Europa.

4. Para terminar gostaria de referir alguns outros pontos relevantes levantados nos relatórios nacionais. Eles visam aumentar a qualidade e a competitividade da Química na Europa e do seu ensino.

i) Um é o papel das Sociedades Científicas da área de Química. É tão importante que será objecto de uma "workshop" neste congresso.

Aparece mesmo a sugestão da criação de uma Sociedade Europeia de Química.¹

Não acredito, sinceramente, que esta proposta voluntarista seja sensata ou mesmo necessária nesta fase

O que me parece desejável, numa primeira fase, é o aumento da área de intervenção da **FECS** (Federação das Sociedades de Química Europeias), que já existe. Um passo seguinte, que iria, eventualmente, na linha de criação de uma Sociedade Europeia de Química, seria a criação da categoria de membros individuais da FECS, tal como aconteceu alguns anos atrás com o IUPAC.

É preciso não esquecer, neste contexto, que também já existem outras associações de âmbito europeu na área da Química, que têm como objectivos promover a Química na Europa e tentar influenciar a Comissão das Comunidades Europeias nesse sentido, e que também deveriam ser consultadas sobre a oportunidade da criação de

uma Sociedade Europeia de Química totalmente a margem destas associações e das Sociedades de Química nacionais Refiro explicitamente o **ECCE** (European Communities Chemistry Council), que representa as sociedades nacionais junto da Comunidade, o **CERC 3** (Chairmen of European Research Council Chemistry Committees) que agrupa os responsáveis pela área da Química das agências financiadoras da investigação. Também não podemos ignorar a existência do **CEFIC** (European Chemical Industry Council), que embora com um campo de actividade diferente, tem colaborado com as associações referidas anteriormente para a competitividade da Química europeia.

Nomeadamente, o **ECCE**, o **CERC3**, o **CEFIC**, conjuntamente com o **COST** (Technical Committee on Chemistry of the European Cooperation in the Field of Scientific and Technological Research) e com o **EFCE** (European Federation of Chemical Engineering), apresentaram à Comissão das Comunidades Europeias em 1993, um documento conjunto "**Community Support for R&TD in Chemical Sciences and Technologies**" que vi-

sava aumentar o apoio à Química no âmbito do 4 Programa Quadro da Comunidade.

Voltando à **FECS**, uma das suas atribuições futuras poderia ser, por exemplo, a creditação de graus a nível europeu, tal como algumas sociedades nacionais já o fazem no respectivo país.

ii) A outra sugestão é a criação de uma Revista de Química Europeia, com vista a eventualmente substituir a publicação de algumas revistas editadas pelas sociedades nacionais que, em muitos países, tem uma circulação muito limitada.

Esta ideia tem sido objecto de um debate entre as sociedades de química europeias, que se arrasta há muito tempo, e em que têm sido óbvias as diferenças de pontos de vista entre as sociedades que tem revistas lucrativas e as outras. Sem mais comentários.

Li, muito recentemente, que a *Angewandte Chemie* vai começar a publicar uma revista europeia de química, primeiro como um suplemento da própria *Angewandte* e, depois, como uma revista independente.

Sinto-me muito feliz com o aparecimento desta revista. Era necessário. Não sei se corresponde a um esforço conjunto de todas as sociedades de química europeias. Era bom se tal fosse o caso.²

Em resumo, isto foi o que eu respiguei da minha leitura dos relatórios nacionais apresentados ao **Congresso Erasmus sobre a Química na Europa - Sucessos Passados e Direcções para o Futuro**, e que tentei apresentar, de uma forma global, focando as novas necessidades na educação em Química.

Obrigado pela vossa atenção.

* A. Romão Dias, Instituto Superior Técnico
† Comunicação apresentada no Congresso Erasmus, Lyon, Março de 1995.

¹ Durante o Congresso fui informado que esta Sociedade já estava formada

² Durante o congresso fui informado que as Sociedades de Química Europeias vão ser convidadas a serem sócias na publicação desta Revista, em moldes tais que nenhuma delas possa ser sócia maioritária.



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.

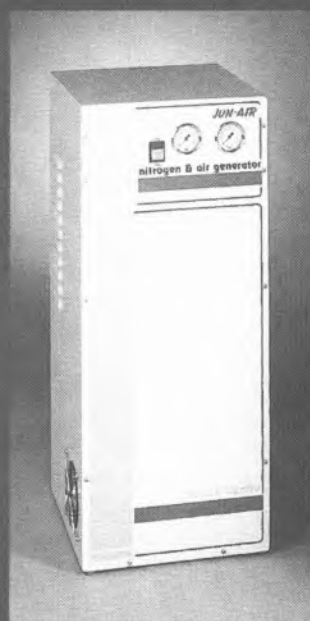
Rua Soeiro Pereira Gomes, 15 r/c Frente
Bom Sucesso - 2615 Alverca
Telefs. (01) 957 04 20/1/2 - Fax (351-1-957 04 23) - Portugal

Diga adeus para sempre a uma grande parte das garrafas de gás!!!

GC - AA - FTIR - LASERS - NMR - TOC...

Uma gama completa de geradores / purificadores
de gases para laboratórios
da

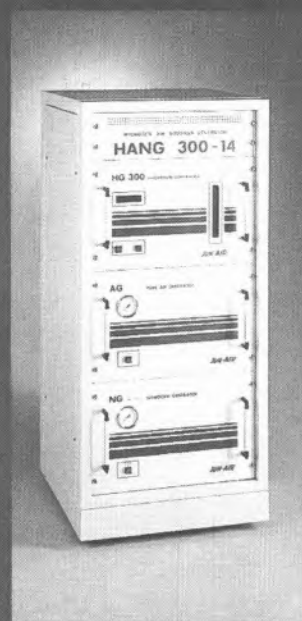
PEAK SCIENTIFIC (JUN-AIR)



Gerador de azoto
Gerador de ar



Gerador de hidrogénio



Gerador de hidrogénio,
azoto e ar



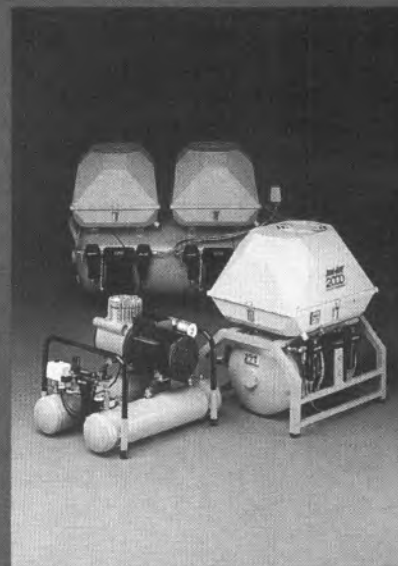
Purificador de ar
(ar "zero")



Purificador de ar em
CO2 e H2O



Sistemas de secagem



Geradores de ar (compressores) de
alta pureza e silenciosos



Distribuidores exclusivos em Portugal.

DIAS DE SOUSA LDA

QUINTA DA PIEDADE, LOTE 15, R/C - 2625 PÓVOA DE STA. IRIA - TEL. (01) 95923 16, 9592409 - TLX 43926 DISO P - FAX 959 08 13
RUA GONÇALO CRISTÓVÃO, 294, 7º ET, 4000 PORTO - TEL. (02) 31 08 39, 208 24 90 - FAX (02) 32 35 73
CANADA DOS FOLHADAIS, Nº 15 - 9700 ANGRA DO HEROÍSMO - AÇORES - TEL. (095) 3 25 12 - FAX (095) 3 13 38

Tratado da esfera

D. JOÃO DE CASTRO

Discípulo – De que substância são os ceos? Elles parecem de cristal ou doutra cousa semelhante.

Mestre – São de huma substância mais excellente que todo o cristal, e todo diamão, e todo metal, e toda pedra preciosa, por que, em fim, todas essas cousas de preço sam corruptiueis e todas suas virtudes se acabão com ellas; mas os ceos sam de huma substância incorruptiuel e totalmente inuiolavel, perpetuos, e suas virtudes durrão para sempre. À substância dos ceos chama Aristoteles a quinta substância, *quinta-essência* porque não he nenhuma da dos quatro elementos, mas he outra substância simples acima delles, muyto mais excellente, sem comparação com todos elles, porque não tem em si algumas calidades contrairas, nem as podem receber de fora; de maneira que não são pesados, nem leues, nem moles, nem duros, nem são quentes, nem frios, nem humidos, nem secos, nem se podem aquecer, nem esfriar, humedecer, nem secar; finalmente, de nenhuma alteraçam, nem calidade contraíra sam capazes. Esta he a causa por que não hay força em todo mundo, nem virtude natural que os possa penetrar, nem corromper, inda que sejam tiros de bombardas. (...)

D. – Ja que auemos de tratar da região elemental, primeiramente queria saber a causa deste nome, e por que se chama assi esta parte do mundo inferior da lua pera baixo. Também folgaria de entender logo no principio que cousa ha que saber nos elementos.

M. – Quanto ao nome, pera guardar boa ordem, delle deuemos de começar. Chamase região elemental por que contem em si os quatro elementos, s., terra, agoa, ar e fogo.

D. – Por que se chamão elles elementos? Que quer dizer este nome?

M. – A propria significação delle he principio, por que cada elemento he principio das cousas

naturais; e com muita razão se chamão os elementos principios, por que destes quatro principios se compõem todas quantas cousas naturais se gerão e corrompem no mundo; donde he muyto pera considerar a grande sabedoria de Deos, que tantas e tam várias temperas sabe dar a estes quatro elementos, que delles faz todas quantas cousas no mundo se gerão e corrompem. Quem não pasmaria se visse hum official tão sapiente, que a tres ou quatro materiais soubesse dar tantas e tam boas temperas; que quando delles quisesse fazer ouro, lhe saysse ouro, e quando quisesse ferro, lhe saisse ferro, e quando quisesse prata, prata; e, finalmente, dali tirasse todo genero de metais e de cousas que quisesse? Pois quanto mais he pera pasmar ver o autor da natureza ser tam sabio e tão excellent official de suas cousas naturais, que de quatro principios elementais sabe fazer tantas e tam boas misturas, e tirar dellas tanta variedade de cousas; e o que mais he, que em qualquer mistura, fazendo aos elementos perder suas formas essenciaes, lhes faz de si lançar outra 3ª forma qualquer que elle pretende: se quer metais ou pedraria, lançam os elementos de si a forma de metal ou pedra preciosa pera que os temperou; se quer aruores ou plantas, em tendo a materia pera isso desposta, lançam de si a forma de qualquer aruore ou planta que elle quis; se quer animais que viuão, lançam de si as formas de quaisquer viuentes que elle pertendeo; e isto com várias temperas e disposições, e as vezes com muitas transformações; todavia nenhuma matéria, por mais temperas e disposições que tenham, pode lançar de si a forma do homem; por ser cousa immortal e aeterna, esta cria Deus de nouo, e a lança do ceo quando a matéria esta pera ella totalmente desposta. Quanto as cousas que dos elementos se podem por agora dizer sam



As quatro qualidades e os quatro elementos

várias, nem se pode facilmente reduzir a certo número; somente o que em geral diremos com brevidade, sera o número, calidades, ordem e figura dos elementos; e depois de cada hum em particular se dirão diversas cousas.

D. – Quantos sam os elementos, e que calidades tem?

M. – Neste universo (como ia dissemos) a hi quatro corpos elementaes: tem cada hum duas calidades, huma, como sua propria, em grao intenso, outra, menos propria, em grao remiso, em que combina e participa com outro elemento; a terra he seca de sua natureza em summo grao, e fria em grao remiso; agoa fria em grão intenso, e humida em remiso; o ar humedo em grao intenso, e quente em remiso; o fogo quente intensamente, com segura remisa.

D. – Da ordem e figuras dos elementos, que ahy que dizer?

M. – Não ha mais que dizer senão que todos tem figura redonda, de maneira que a terra, posta bem no meio, tem o mais infimo lugar de todo mundo; a agoa cerra e abraça a terra; o ar encerra e abraça dentro em si toda a agoa e terra; o fogo, da mesma maneira, fecha e rodea por todas as partes o ar e os demais elementos inferiores.

D. – Cada elemento superior quanto he maior que o inferior?

M. – Diz Aristoteles que em decupla proporção; dos quais isto baste em comum.



Retrato de D. João de Castro, executado por Gaspar Corrêa para a Galeria dos Governadores no Palácio de Goa

DA TERRA

D. – De qual dos elementos auemos de comecar?

M. – Assi como na região coelestial começamos do mais baixo ceo, que he o da lua, assi na região elemental começaremos do mais baixo elemento, que he a terra.

D. – Deseio saber da terra, pois he elemento simplez, se está em sua pureza natural.

M. – A terra, aynda que foi criada de Deus no principio pura e sem mistura de outro elemento,

todavia Deus N.S. não quis que ficasse assi pura e em sua natureza, por que dessa maneira não seruia pera o que Deos nella pretendia, que he habitação do genero humano e a criação dos outros animaes, e pera geração das prantas, eruas e todas as cousas que por toda a terra se produzem.

D. – Por que rezão em seu puro natural não seruia nem pera habitação dos homens nem pera a criação das demais cousas?

M. – Por que, como temos dito, he de seu natural a terra seca

em summo grau, pela qual rezão, se fora deixada em sua natureza, ouuera de ser mais seca que poo de cinza ou de cal; assi, (*por*) que dessa maneira era inutil pera toda habitação e criação, Deus N.S. a misturou com a agoa, e assi misturada não fica elemento puro, mas fica habitada e frutuosa, não tão somente pera criar em si todo o genero de animaes, prantas e verduras e todos os mantimentos, senão ainda ouro, prata e todo genero de metaes.

D. – Se o elemento da agoa he dez uezes tamanho como a terra, e a terra he mais piquena sphaera de todos os elementos, e esta posta no meio dellas, por que rezão não esta toda cuberta de agoa?

M. – Naturalmente ella assi deuera de estar cercada por todas as partes, e cuberta de agoa, se o elemento da agoa estiuera em sua quantidade e proporção natural; e assi esteue no principio, quando Deus criou o mundo, atee que mandou que se congregassem as agoas em hum lugar, e que apparecesse a terra; donde parece quam bem atinou Aristoteles com a grandeza e proporção natural que os elementos auião de ter huns sobre os outros; mas enganou se ou enliou se com o elemento da agoa por não ter noticia da criação do mundo nem da congregação das agoas, com a qual o criador e autor da natureza as deminuyou, e ficarão em menos quantidade que a natural.

D. – Como pella congregação se deminuirão estas agoas?

M. – Per duas uias, a primeira, principal, por que sendo dantes muy raras, se condensarão e ficarão em muito menos quantidade; e outra por que grande parte dellas se embebeo na terra. (...)

D. João de Castro, in: *Tratado da Esfera por Perguntas e Respostas*, ca. 1535.

Detecção de Solutos em Cromatografia Iónica – – Detecção com Sistemas Envolvendo Reacções Pós-Coluna

J. COSTA PESSOA*

Faz-se uma revisão dos tipos de instrumentação e das técnicas que têm sido utilizados para a detecção de solutos em sistemas cromatográficos envolvendo reacções pós-coluna, dando relevo especial aos aspectos determinantes na sensibilidade da detecção. Dá-se particular atenção aos sistemas que envolvem cromatografia iónica como método de separação e à espectrofotometria como método de detecção.

INTRODUÇÃO

A detecção usando uma reacção pós-coluna (post-column reaction - PCR) envolve uma reacção química dos solutos que são eluídos da coluna, antes de estes passarem ao detector. Os principais objectivos deste procedimento são os de melhorar a especificidade e/ou sensibilidade do método de detecção, de maneira a que esta possa ser possível para concentrações menores de solutos, ou na presença de interferentes em concentrações relativamente elevadas. Em muitos casos os limites de detecção são melhorados em 1-2 ordens de grandeza ou mais.

A detecção PCR é muito utilizada em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), nomeadamente em cromatografia iónica (CI). Para a detecção dos derivados formados no reactor pós-coluna usam-se com frequência detectores condutimétricos, espectrofotométricos, fluorimétricos e electroquímicos. Os supressores que se utilizam em cromatografia iónica com detecção condutimétrica são uma forma de PCR, mas não costumam normalmente ser abordados dentro deste contexto. Este método de detecção foi discutido recentemente [1], assim como os métodos de detecção espectrofotométricos não envolvendo reacção pós-coluna [2]. A CI teve um desenvolvimento enorme desde a sua implementação e a distinção entre CI e outras áreas da cromatografia líquida, da qual a CI é um sub-tópico, é cada vez mais difícil

de se fazer. À medida que estes métodos cromatográficos de análise se desenvolvem, cada vez é dado maior ênfase a tratamentos pré-coluna e pós-coluna para facilitar a manipulação das amostras, pré-tratamento, pré-concentração e estabelecimento de métodos de detecção selectivos.

Muitos dos compostos analisados por HPLC são iões ou compostos ionizáveis. No entanto muitos dos métodos de detecção PCR são aplicáveis a estas técnicas e à CI, sendo cada vez mais difícil fazer classificações rígidas. Embora este trabalho se vá restringir principalmente às técnicas em que a separação decorre por permuta iónica e a detecção é espectrofotométrica, alguns dos artigos e técnicas que se vão mencionar envolvem processos separativos por cromatografia de pares iónicos ou por exclusão de iões, e métodos de detecção fluorimétricos ou electroquímicos.

Se os solutos (e eluente) são transparentes (ou absorvem pouco) à radiação, o detector espectrofotométrico não será sensível à sua passagem. Nalguns casos é possível obter derivados dos solutos, que já absorvem radiação, por simples reacção química destes com um reagente apropriado - reagente derivatizante - antes ou depois da separação. É mais frequente promover esta reacção de-

pois dos solutos saírem da coluna - **derivatização pós-coluna** - porque isto permite uma maior liberdade na escolha da composição da fase móvel e adição de reagentes derivatizantes. Para uma discussão comparativa dos dois métodos pode consultar-se, por exemplo, a ref. [3].

Nas técnicas de derivatização pós-coluna o reagente (ou reagentes) é "adicionado" automaticamente ao efluente da coluna cromatográfica, podendo-se considerar fundamentalmente três maneiras diferentes de o fazer [4,5]:

A. os reagentes são adicionados na forma de uma solução que é misturada directa ou indirectamente com o efluente da coluna (fig.1(A)),

B. os reagentes são adicionados através da utilização de uma fase sólida (um leito empacotado) de algum tipo (fig. 1(B)),

C. os reagentes são gerados no eluente após sair da coluna separativa. O reagente derivatizante pode ser produzido por processos electroquímicos, fotoquímicos ou térmicos [5].

Na figura 1 ilustram-se esquematicamente os métodos PCR (A) e (B), evidenciando-se que em muitos casos é necessária a existência de um dispositivo (reactor) para aumentar o intervalo de tempo que decorre entre a mistura dos reagentes e o momen-

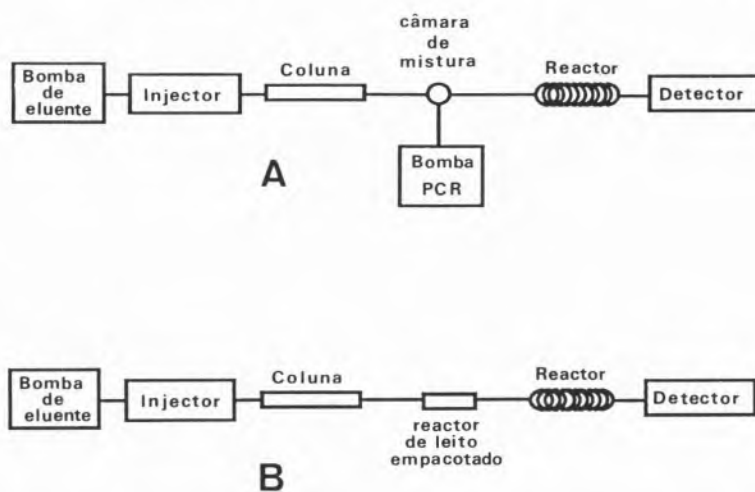


Fig. 1 - Ilustração esquemática das diversas unidades que constituem um cromatógrafo em que os reagentes são adicionados: (A) na forma de uma solução que é misturada directa ou indirectamente com o efluente da coluna; (B) através da utilização de um leito empacotado (fase sólida).

to da detecção, de forma a assegurar um tempo suficiente para a reacção se dar com um grau de conversão significativo.

A literatura existente sobre técnicas de reacção pós-coluna após separação por CI até 1985-86 foi coberta num trabalho de revisão de Dasgupta [6] que fez também uma revisão crítica dos trabalhos publicados entre 1986 e 1989 [7]. Um dos trabalhos mais importantes e completos nesta área é a monografia editada por Krull [8], que não se restringe à CI, mas envolve todos os métodos de cromatografia líquida. Brinkman [9] fez também um trabalho de revisão seleccionando alguns exemplos práticos e Haddad [10,11] fez dois artigos de revisão restringindo-se à CI. Foram ainda publicados outros artigos de revisão sobre detecção de solutos após reacção pós-coluna, nomeadamente os de Schleich e Engelhardt [12], Pickering [13], Stewart e Bachman [14] e Danielson et al [15]. Os dois últimos trabalhos cobrem uma gama muito ampla de trabalhos publicados (cerca de 300 referências no seu conjunto) e o de Danielson dedica-se com relevo especial à determinação de substâncias ionizáveis com importância biológica e farmacológica. Os trabalhos de Huber et al [16] e de Frei [17] incidem principalmente sobre os diferentes tipos de reactores utilizados e o de Woolf [18] é de carácter geral sobre os tipos e características de reactores e reacções pós-coluna.

Nos métodos que envolvem uma reacção pós-coluna, não há uma relação tão estreita entre o processo separativo e o de detecção, como acontece nos que envolvem detecção condutimétrica [1] ou espectrofotométrica directa [2a]. Aliás daqui advém uma das vantagens dos métodos PCR: não há restrições significativas ao tipo de eluentes ou colunas a utilizar no processo separativo, ou do tipo de reacções pós-coluna a promover, podendo cada uma destas operações do método de análise ser concebidas e desenvolvidas quase que de forma independente uma da outra.

CARACTERÍSTICAS GERAIS DAS REACÇÕES PÓS-COLUNA

De entre os vários parâmetros importantes a ter em conta no desenvolvimento e operação dos métodos de detecção com reacção pós-coluna podem evidenciar-se de uma forma geral:

– a reacção deve ser rápida, se possível entre 1 e 100 ms, que é a ordem de grandeza do tempo necessário para a mistura passar ao detector.

– o sinal (por exemplo absorção de radiação) correspondente aos reagentes adicionados deve ser muito baixo; por outro lado, o produto da reacção deve ter um sinal elevado (ex. uma absorvidade molar elevada).

– a mistura do reagente e do efluente da coluna deve ser rápida e eficiente e o caudal de reagente adicionado relativamente baixo, de maneira a limitar tanto quanto possível o alargamento das bandas. Normalmente o reagente de derivatização é adicionado em excesso.

Mais concretamente, para o método ilustrado na fig.1(A), em que se adiciona uma solução ao efluente da coluna, as características desejáveis para esse reagente podem ser resumidas da seguinte forma [4,19]:

- Deve ter com os solutos uma reacção química adequada de maneira a permitir a detecção em boas condições. Normalmente o produto de reacção (ou o reagente), contém um grupo cromóforo (ou fluoróforo) bastante intenso,
- Deve ser estável de maneira a não originar variações (drift) ou ruído na linha de base,
- Deve ser miscível com o eluente e não formar precipitados na presença do eluente. O problema da solubilidade dos produtos da reacção normalmente não se põe, pois os solutos estão normalmente presentes em concentrações muito baixas,
- Deve ter uma reacção muito rápida com os solutos de maneira a que se possa evitar a utilização de enrolamento, para minimizar o alargamento das bandas,

- Deve ter características de detecção tais que, se existirem variações no grau de mistura do reagente com o eluente, não seja introduzido um nível de ruído elevado,
- Não deverá provocar corrosão nem quaisquer outras reacções com os materiais que constituem o reactor ou o detector.

ALGUNS ASPECTOS RELACIONADOS COM O EQUIPAMENTO PARA REACÇÕES PÓS-COLUNA

Como se referiu e se esquematiza na fig. 1, os sistemas PCR podem ser divididos em três tipos distintos. O primeiro (fig. 1A) envolve a utilização de uma (ou mais) bombas e respectivas tubagens para adição do reagente pós-coluna; os outros dois tipos não exigem a existência de bombas.

Bombas para reactores pós-coluna

Quando o reagente de derivatização é adicionado na forma de uma solução, tem de existir um dispositivo que forneça um caudal constante deste reagente à câmara de mistura. O ruído medido pelo detector na linha de base será então dado por [20]:

$$\text{Ruído} = [(RD)^2 + (RC)^2 + (RM)^2 + (RP)^2]^{1/2} \quad (1)$$

em que:

RD - é o ruído do detector resultante da sua parte electrónica; é o que se regista na ausência de líquido ou quando a célula está cheia de um líquido que não absorve,

RC - é o ruído associado à célula, resultante da passagem do eluente (na ausência de soluto), quando este produz um sinal diferente de zero. Este ruído é provocado normalmente por efeitos térmicos e a sua amplitude depende da ordem de grandeza do sinal produzido pelo eluente,

RM - é o ruído associado a uma mistura imperfeita entre o eluente e o reagente de derivatização,

RP - é o ruído resultante de pulsações de pressão resultantes, ou da bomba do eluente, ou da do reagente de derivatização.

Deve ter-se ainda em consideração que qualquer variação na velocidade a que o eluente ou o reagente de derivatização são introduzidos na câmara de mistura provocará ruído no detector, especialmente quando ao reagente corresponde um sinal nas condições utilizadas para o método PCR.

A título de exemplo pode considerar-se um sistema de reacção pós-coluna em que se forma, na reacção entre o soluto e o reagente adicionado, um derivado que apresenta um máximo de absorvância a 500 nm. Vai-se admitir que o reagente derivatizante absorve relativamente pouco a este comprimento de onda, mas que a mistura do reagente com o eluente, na sua passagem pelo detector, na ausência de solutos, tem um valor 0.01 unidades de absorvância (UA) superior à do eluente. Nestas condições, uma variação de 1% no caudal do reagente PCR provocará uma variação de 0.0001 UA na linha de base registada pelo detector, o que é um valor muito elevado em termos do que é necessário para uma boa detecção em HPLC [4, 19].

Cassidy et al [20] mostraram que o termo RP na eq. (1) é reponsável por cerca de 90 - 100% do ruído associado à linha de base num sistema PCR. O ruído observado depende do caudal e da contra-pressão ('back-pressure') na operação das bombas; estes efeitos estão ilustrados na fig. 2. No caso de se usarem este tipo de bombas, é fundamental existirem dispositivos adequados para amortecer as pulsações de pressão, de maneira a que a linha de base seja aceitável. Estas limitações no que respeita às pulsações de pressão da bomba PCR não são tão críticas quando as diferenças dos sinais correspondentes ao eluente e ao reagente derivatizante são muito pequenas. No entanto há sempre também a introdução de ruído por formação de bolhas de ar durante as pulsações de pressão.

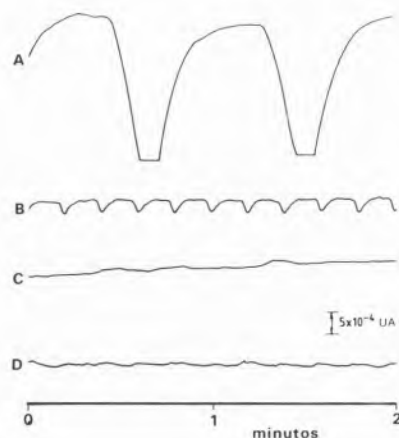


Fig. 2 - Ruído registado pelo detector, provocado por pulsações da bomba num sistema PCR [20], em que o eluente é fornecido por uma bomba de duplo êmbolo e o reagente derivatizante por um sistema pneumático (ver fig. 3).

- (A) Eluente e reagente derivatizante com caudais de 0.1 ml/min e uma contra-pressão de 689 kPa.
 (B) Eluente e reagente derivatizante com caudais de 0.5 ml/min e uma contra-pressão de 4.8 MPa.
 (C) Eluente e reagente derivatizante com caudais de 0.1 ml/min e uma contra-pressão de 20.7 MPa.
 (D) Eluente e reagente derivatizante com caudais de 0.5 ml/min e uma contra-pressão de 20.7 MPa.

Condições experimentais: Bomba Waters M6000A para o eluente e pneumática para o reagente PCR. Eluente: ácido α -hidroxibutírico (0.28 M) a pH 3.9; reagente derivatizante: arsenazo III (120 mg/l) + HNO_3 (0.1 M) + ureia (0.01 M). Não existem colunas entre a bomba do eluente e o reactor. A contra-pressão é ajustada com uma válvula.

Por esta razão para alimentação de um caudal constante de reagente derivatizante é conveniente utilizar-se uma bomba de seringa em vez de uma bomba de êmbolo. Estas, embora sejam adequadas, requerem um enchimento frequente, o que pode implicar uma paragem do sistema cromatográfico. Alternativamente pode usar-se um sistema pneumático em que o reagente PCR é adicionado através de uma sobre-pressão (ver fig. 3). Nestes dispositivos, no reservatório do reagente regula-se uma pressão adequada de maneira a que este entre na câmara de mistura sem que ocorram os problemas de pulsações de pressão típicos das bombas de êmbolo. O inconveniente deste dispositivo é o de ser difícil regular adequadamente o caudal de reagente derivatizante.

Um outro aspecto que é muito importante neste tipo de sistemas, especialmente na detecção de iões metálicos, é a contaminação do eluente ou reagente PCR por iões metálicos resultantes da corrosão dos materiais que constituem as bombas, ou de qualquer outro componente que contacte com o eluente, ou com o reagente derivatizante. Os equipamentos construídos com materiais em que se elimina em grande parte este tipo de contaminação já entraram na rotina comum da cromatografia iónica, mas não é fácil construir sistemas fiáveis completamente livres de contaminações [4]. Sob este ponto de vista, os sistemas pneumáticos do tipo representado na fig. 3, que são construídos com materiais inertes, não estando sujeitos ao mesmo tipo de problemas de fricção, apresentam mais esta vantagem em relação às bombas de êmbolo.

Câmaras de mistura

A função das câmaras de mistura é assegurar uma mistura completa do eluente com o reagente derivatizante num volume tão pequeno quanto for possível, de maneira a que o alargamento das bandas do soluto seja o mínimo. O sistema mais simples de mistura é o de uma junção de três vias: duas para as entradas de eluente e reagente PCR e outra para a saída da mistura. Os ângulos entre os tubos de entrada e saída podem ser variados, mas o mais vulgar é de 90° - câmara-em-T. Na fig. 4 apresentam-se câmaras de mistura deste tipo.

Quando a mistura feita pelas câmaras-em-T não é suficiente, a alternativa é inserir uma pequena coluna cheia de esferas de vidro a seguir à câmara. Este enchimento promove a mistura radial dos reagentes. Huber [16] indica critérios para a montagem destas colunas:

$$0.015 > r_m^2 / (L_m \cdot d_p) \quad (2)$$

em que L_m é o comprimento, r_m o raio da coluna e d_p o diâmetro das partículas.

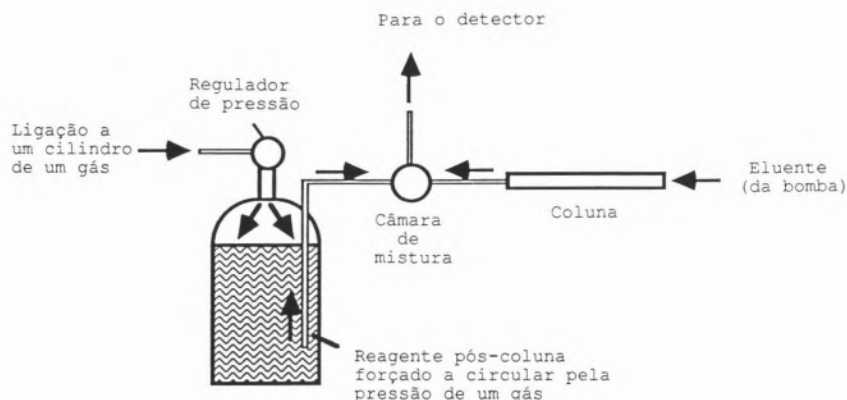
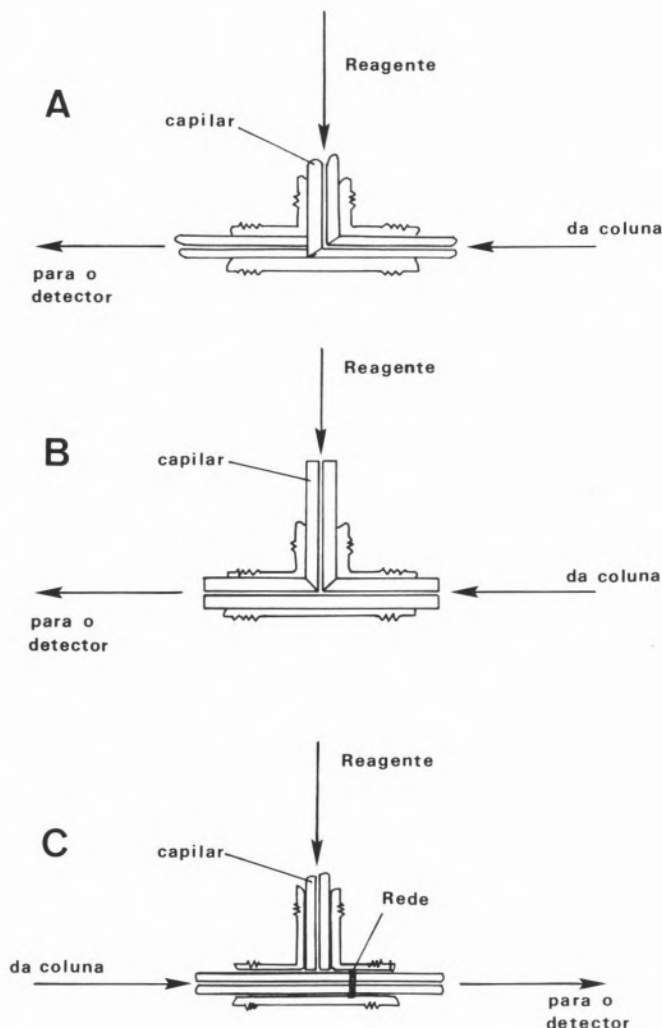


Fig. 3 - Representação esquemática de um sistema pneumático para a alimentação de um reagente pós-coluna.

Uma outra alternativa disponível comercialmente (de volume

morto muito pequeno) são os misturadores do tipo "ciclone", em que o reagente derivatizante é adicionado tangencialmente ao efluente da coluna [18].



Reactores

Vão-se mencionar primeiro os reactores do tipo da fig. 1A, introduzidos após uma câmara de mistura convencional.

Embora seja desejável que a reacção de derivatização seja muito rápida, este requisito não é limitante pois não é necessário que a reacção se dê completamente, mas sim que seja reproduzível. Nestas condições, não só os produtos de reacção não têm que ser completamente definidos, mas também não têm que ser estáveis. É no entanto importante que o tipo de reactor a utilizar seja adequado à reacção que se desenrola. Assim, de acordo com a cinética dos processos reaccionais, podem usar-se três tipos de reactores [5, 6].

1. Reactores tubulares abertos (lineares, enrolados, etc.) - para reacções rápidas, até 30 seg. (no entanto, ver reactores KOT mais adiante),

2. Reactores empacotados - para velocidades de reacção intermédias, da ordem de 0.5 - 4.0 min [5],

3. Reactores em que o fluído é segmentado - para reacções lentas (até cerca de 20 minutos). Pode fazer-se a segmentação com um líquido imiscível ou com um gás.

Existem diversos artigos de revisão que discutem os desenhos de diferentes tipos de câmaras de mistura e reacção, mas a maior parte das ques-

Fig. 4 - Tipos de câmara de mistura em T para reacção pós-coluna.

(A) Os tubos do eluente e do reagente derivatizante são cortados num ângulo de 45° e apertados um contra o outro; o tubo de saída é pressionado contra os dois tubos de entrada. O eluente e o reagente derivatizante circulam por pequenos espaços das junções e passam ao tubo de saída. O alargamento de banda é praticamente desprezável neste tipo de câmara de mistura, pois o volume vazio é da ordem de 2 µl [21].

(B) Os tubos são maquinados na junção a 60° como está indicado. Verificou-se que o alargamento de banda é o mesmo que se obtém com um tubo a "direito" com o mesmo comprimento [22].

(C) O tubo do reagente derivatizante é cortado como se indica e existe uma (ou duas) rede(s) de 120 mesh (~0.125 mm) colocada(s) entre a entrada e a saída do fluxo de eluente. O reagente derivatizante circula exteriormente à volta do tubo de entrada do eluente, passa para o interior da rede, mistura-se com o eluente e passa ao detector. Esta câmara permite uma mistura muito boa dos dois fluxos (melhor que 99.9% de uma mistura teoricamente perfeita [20]).

tões discutidas refere-se à determinação de compostos orgânicos para os quais são frequentemente necessários tempos de reacção relativamente longos. Por esta razão estes artigos focam principalmente o problema da obtenção de câmaras de reacção apropriadas minimizando-se simultaneamente o alargamento das bandas. A escolha do reactor a utilizar depende não só do tempo de reacção que é necessário, mas também do alargamento de banda que poderá ser tolerado para o reactor. Lillig e Engelhart [23] discutiram os critérios para a escolha do tipo de reactor a usar. No caso de iões inorgânicos, nomeadamente os iões metálicos, as reacções normalmente são rápidas, pelo que não é necessária a introdução de enrolamentos ou outros dispositivos a seguir à câmara de mistura.

Reactores tubulares abertos. Estes dispositivos têm de ter um volume adequado para que a reacção prossiga com o grau de conversão pretendido. Por exemplo, se o caudal total (de eluente e solução derivatizante) for de 2ml/min e se a reacção exigir 1 min. para se "completar", é necessário dispor-se de um reactor com um volume de 2ml. Se esse reactor for do tipo I e o tubo de 0.50 mm de diâmetro, seriam necessários cerca de 10 metros de tubo, o que introduziria um enorme alargamento das bandas.

Têm sido feitos muitos estudos sobre o alargamento de bandas em reactores pós-coluna (ex. refs. 24-27), tendo sido proposta, para tubos abertos, a equação:

$$\sigma_{ex}^2 = k d_i^2 V / 96 D \quad (3)$$

em que σ_{ex}^2 mede o alargamento (extra-coluna), k é uma constante que depende da configuração do tubo ($k = 1$ para um tubo a direito), d_i o diâmetro interno, V o volume e D o coeficiente de difusão do fluido no tubo.

Esta equação mostra como proceder para ter σ_{ex}^2 baixos: o volume do reactor (tubo) pode ser minimizado optimizando as condições de reacção, o coeficiente de difusão au-

menta utilizando solventes com viscosidade baixa ou aumentando a temperatura. A diminuição do d_i está limitada pela "contra-pressão" que é gerada.

Enrolando o tubo, cria-se uma força centrífuga que promove a diminuição do alargamento das bandas ($k < 1$). Estão inclusivamente comercializados reactores de tubo aberto formando uma "malha" (knitted open-tubular = KOT), que consistem em tubos de Teflon formando uma malha tridimensional [28-31], em que os fluxos secundários gerados promovem uma diminuição apreciável do termo σ_{ex}^2 . O alargamento das bandas é aceitável para reacções até cerca de 5 min.

Reactores de leito empacotado. Estes contêm normalmente enchimentos de partículas de vidro não poroso de diâmetro muito pequeno e podem ser considerados como colunas de HPLC que não retêm os solutos. A sua função é principalmente dar tempo para que a reacção se dê sem que ocorra um alargamento significativo das bandas, o que seria inevitável nos reactores tubulares abertos de volume e tempo de permanência equivalentes. Normalmente usam-se tubos com 2-4 mm de diâmetro interno com partículas de 15-30 μ m. Para tempos de reacção entre 1 e 5 min. estes reactores ou os KOT podem ser adequados [23].

Reactores de fluxo segmentado. São os de implementação mais complexa, pelo que são os utilizados menos frequentemente. No entanto, nas reacções que necessitam de vários minutos, pode não haver alternativa. Se não ocorrer passagem de soluto de um segmento para o outro e se os segmentos tiverem dimensões suficientemente pequenas, o alargamento das bandas é efectivamente evitado. Para uma discussão dos aspectos relacionados com a segmentação e dessegmentação do fluxo podem consultar-se as refs. 32 a 34.

Reactor de fase sólida. É um tipo de reactor empacotado que não se deve confundir com os que se destinam apenas a reter o fluido durante um intervalo de tempo suficiente

para se dar a reacção de derivatização. Nestes reactores o reagente de derivatização está imobilizado sobre um suporte sólido, como é o esquemático na fig.1(B). O reagente pode estar ligado ao suporte por forças de adsorção física ou por ligações iónicas ou covalentes.

Quando utilizados para a adição de reagente derivatizante, os reactores de leito empacotado têm algumas vantagens quando comparados com os reactores em que o reagente é adicionado na forma de uma solução, pois não é necessária a utilização de bomba e o volume do fluido não aumenta, pelo que o alargamento das bandas é normalmente menor. Além disso não há reagente de derivatização no eluente, pois a reacção tem características heterogéneas, dando-se entre os solutos e o reagente imobilizado na fase sólida. A existência de reagente de derivatização no eluente implica normalmente um aumento do ruído. Em muitos casos não são necessários enrolamentos para que a reacção prossiga com um grau de conversão satisfatório (ver fig. 1B).

Os requisitos a que um reactor de leito empacotado para adição de reagente derivatizante deve obedecer podem ser resumidos da seguinte forma [4, 35]:

- o reagente imobilizado deverá ser estável no eluente utilizado,
- o suporte sólido deverá ser estável mecanicamente nas condições de pressão a que o reactor funciona,
- o reactor não deverá contribuir excessivamente para o alargamento da banda,
- a capacidade do reactor deve ser tal que este possa ser usado durante bastante tempo antes de esgotar o reagente,
- Os produtos de reacção não deverão ser retidos de forma irreversível no empacotamento do reactor, nem deverão ser produzidos gases ou precipitados em reacções com o eluente ou solutos.

Como exemplo deste tipo de reactores de leito empacotado podem citar-se as colunas supressoras utilizadas na CI com detecção conduti-

métrica [1] e as colunas de substituição (ver mais adiante).

Os reactores de enzimas imobilizados são um dos tipos de reactores de fase sólida mais usados. Uma das vantagens deste tipo de reactores é a sua especificidade; como apenas um soluto (ou um grupo restrito de solutos) reage, a reacção pós-coluna é selectiva o que pode ser importante para obter melhores condições de detecção.

Existem outros tipos de leitos empacotados e muitas aplicações já desenvolvidas (ver por ex. a ref 18). Como a utilização deste tipo de reactores é relativamente recente, é natural que venham a surgir muitas outras aplicações.

Reactores fotoquímicos. Estes consistem numa fonte de radiação, normalmente uma lâmpada de mercúrio ou xénon, envolvida por um tubo de Teflon. De início eram utilizados enrolamentos, mas a introdução dos reactores KOT veio permitir perdas de eficiência do sistema cromatográfico muito menores. Solutos que são susceptíveis de sofrerem reacções fotoquímicas de que resultam produtos com maior absorvidade, fluorescência ou actividade electroquímica, podem ser detectados com boa sensibilidade e/ou selectividade.

As principais vantagens deste tipo de reactores fotoquímicos são: (i) não se dá alargamento das bandas ou este é mínimo, (ii) não há quase restrições à composição da fase móvel e (iii) não é necessária a utilização de qualquer reagente derivatizante.

Reactor de membrana - O reagente derivatizante pode ser adicionado ao eluente através de uma membrana semi-permeável adequada, por exemplo na forma de um tubo (ou fibra) oco. O primeiro reactor deste tipo foi introduzido pela Dionex e era constituído por um tubo de uma membrana de um material poroso que é mergulhado numa solução contendo o reagente de derivatização. O reagente atravessa a parede do tubo, mistura-se com o efluente da coluna que circula no seu interior e reage com os iões do soluto.

Neste tipo de dispositivos a concentração do reagente PCR deverá ser suficientemente grande de maneira a assegurar a passagem rápida de reagente para o interior do tubo e a permitir a obtenção de curvas de calibração lineares. Em muitos casos a solução contém um tampão de pH com uma concentração relativamente elevada de maneira a assegurar que as reacções sejam reprodutíveis, rápidas e completas. Utilizando-se soluções com concentrações elevadas, há o risco de precipitação de reagentes e os tubos, válvulas e célula do detector podem acumular depósitos ou mesmo entupir. As soluções devem ser todas previamente filtradas e pode haver a necessidade de limpar o sistema diariamente [36].

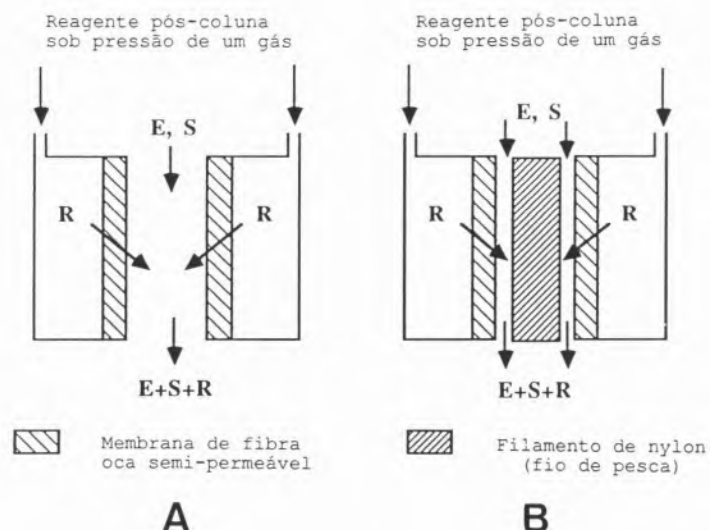
Verificou-se posteriormente que membranas não porosas de uma resina de permuta iónica podem também ser utilizadas para a introdução de uma grande variedade de moléculas de pequenas dimensões sem haver a necessidade de bombagem mecânica ou pneumática, como é feita para as câmaras-em-T, e frequentemente sem ocorrer diluição do efluente da coluna [6]. Neste tipo de reactor o fluxo de eluente circula no interior de uma fibra oca, enquanto que o reagente derivatizante circula à volta do exterior dessa fibra. O reagente difunde-se através das paredes da fibra e mistura-se

com o eluente. Tenta-se diminuir a mistura na direcção longitudinal, que provoca um alargamento das bandas do soluto, enrolando a fibra, o que por outro lado promove uma melhor mistura na direcção radial.

Na fig. 5(A) apresenta-se esquematicamente como funciona este tipo de reactor, que tem muitas semelhanças com o reactor de fibra-oca referido na parte I [1], que actua como supressor na detecção condutimétrica em cromatografia iónica. O reactor de membrana constituído por permutador de iões foi introduzido inicialmente para a determinação de solutos orgânicos [37]. Actualmente é muito utilizado na determinação de solutos inorgânicos, estando disponíveis no mercado equipamentos deste tipo.

Cassidy et al [20] mostraram que a mistura do eluente nos reactores de membrana em forma de anel (fig. 5(B)) é praticamente perfeita, pelo que o termo RM da eq. (1) é desprezável em relação ao RP. Por outro lado o alargamento de banda é

Fig. 5 - Ilustração esquemática do funcionamento: (A) de um reactor de membrana de fibra oca, (B) um reactor de membrana em forma de anel, para reacções de derivatização. E representa o eluente, S o soluto e R o reagente derivatizante. Os reactores do tipo (B) podem ser construídos tomando uma fibra oca do tipo de (A) e introduzindo no seu interior um filamento de nylon (ex. um fio de pesca). Para uma descrição mais pormenorizada dos factores a ter em atenção neste tipo de reactores podem consultar-se as refs. 20 e 37.



muito menor do que nos reactores de fibra oca do tipo dos da fig. 5(A). Do ponto de vista operacional, nos reactores de membrana em forma de anel (fig. 5(B)), a perda de pressão no percurso do eluente é muito maior, pelo que há o risco de este atravessar a membrana e penetrar na zona percorrida pelo reagente PCR, especialmente para caudais de eluente relativamente elevados.

Genérica e resumidamente pode dizer-se que os reactores de membrana para a introdução de reagente pós-coluna, além de serem dispositivos relativamente simples, têm como vantagens [38]: (i) não ser necessária uma bombagem mecânica (ou pneumática com pressões relativamente elevadas), (ii) não se dar diluição da amostra, minimizando-se assim o

alargamento das bandas, (iii) os níveis de ruído são muito menores do que com as câmaras-em-T, (iv) a reprodutibilidade é muito boa.

DETECÇÃO DE ANIÕES INORGÂNICOS

Como já se referiu, as reacções químicas que são utilizadas na detecção de espécies inorgânicas são normalmente muito rápidas e na pior das hipóteses será apenas necessário colocar um tubo enrolado, relativamente curto, entre a câmara da mistura e o detector. Há muitos exemplos de determinação de aniões envolvendo métodos PCR e na tabela 1 resumem-se alguns dos publicados. Existem outros exemplos referidos nos artigos de revisão já citados.

Um dos reagentes derivatizantes mais versáteis na determinação de aniões é o $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ que é praticamente incolor devido ao facto de o ião perclorato ser um agente complexante muito fraco. No entanto, em meio ácido o Fe(III) forma complexos corados com muitos aniões com máximos de absorção na gama 300-350 nm [42, 43, 56, 57]. Os eluentes não devem conter aniões que possam formar complexos com o Fe(III). Por esta razão são normalmente utilizados sais de nitrato e perclorato.

A técnica é aplicável à análise de aniões polivalentes como os polifosfatos e polifosfonatos. Este tipo de compostos têm uma afinidade muito elevada pelos permutadores de aniões e são difíceis de separar por CI. No

Tabela 1 - Alguns exemplos de detecção de aniões inorgânicos com reacção pós-coluna com detector espectrofotométrico (e de fluorescência) (adaptado da ref. 3, pág. 399)

Solutos	Reagente pós-coluna	Produtos de reacção	Modo de detecção	Ref.
Ácidos poliaminocarboxílicos, polifosfatos	Azul de Ca-metiltimol	Complexos incolores	Esp (605 nm)	39
Ácidos poliaminocarboxílicos, polifosfatos, etc.	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	Complexos de Fe (III)	Esp (330 nm)	40
CN^- , SCN^-	Cloramina-T Piridina-ácido barbitúrico	Produto da reacção de König	Fluor (607 nm)	41
EDTA, NTA, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , citrato, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$	Complexos de Fe (III)	Esp. (340 nm)	42
HPO_4^{2-} , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$, $\text{P}_4\text{O}_{13}^{6-}$	Mo (V) – Mo(VI)	Heteropolimolibdatos (azuis)	Esp (830 nm)	44
$\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, HPO_3^{2-} , $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$	Mo (V) – Mo (VI)	Heteropolimolibdatos (azuis)	Esp (830 nm)	45
I^- , Br^-	Cloramina-T + DMAPM	Reacção catalítica	Esp (600 nm)	46
Aniões inorgânicos	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$	Complexos de Fe (III)	Esp. (340 nm)	48
NO_2^- , NO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, I^-	Ce (IV) em H_2SO_4	Ce (III)	Fluor (350 nm)	49
Ácidos fosfónicos	Al-Morin	Complexos de Al (III)	Fluor (480 nm)	50
Ácidos fosfónicos	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$	Complexos de Fe (III)	Esp (300 nm)	51
Polifosfatos, fosfonatos	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{27} + \text{NH}_4\text{VO}_3$	Fosfovanadomolibdatos	Esp (410 nm)	52
S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-}	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$	Complexos de Fe (III)	Esp (335 nm)	53
$\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, $\text{S}_5\text{O}_6^{2-}$				
SiO_3^{2-}	Na_2MoO_4	Molibdenosilicato	Esp (410 nm)	54
SO_4^{2-}	Cloroanilato de Ba	BaSO_4	Esp (530 nm)	55

DMAPM = 4,4' -bis (dimetilamino) difenilmetano
Esp = espectrofotométrico, Fluor = fluorescência

entanto, com colunas de capacidade baixa e usando ácido nítrico como eluente, conseguem-se separações de muitos polianiões, mas devido às concentrações elevadas de ácido nítrico que são utilizadas não é possível a detecção condutimétrica. Usando como reagente pós-coluna o $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ou o $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, podem ser determinados com detector espectrofotométrico não só os polisfosfatos como alguns ácidos poliaminocarboxílicos como o ácido nitrilotriacético (NTA) e o EDTA.

Na fig. 6 apresenta-se um cromatograma com a separação de polisfosfonatos Dequest, polisfosfatos e ácidos poliaminocarboxílicos, que constitui um exemplo com importância na análise de detergentes.

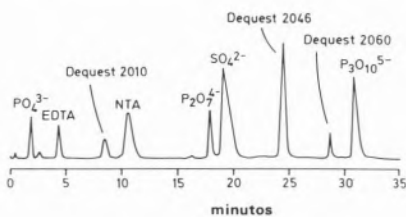
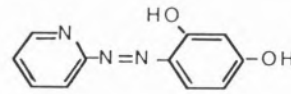


Fig. 6 - Exemplo de separação de polisfosfonatos Dequest, polisfosfatos e agentes complexantes numa coluna de capacidade baixa, eluição com gradiente de ácido nítrico e reacção pós-coluna com $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ com detecção espectrofotométrica a 340 nm [4]. Um dos aspectos importantes neste tipo de separações é que, envolvendo solutos que são agentes complexantes, é essencial que os diversos componentes que contactam com o eluente sejam construídos com materiais inertes. O eluente deve também ser preparado a partir de ácido nítrico super-puro.

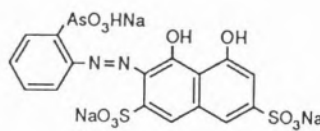
DETECÇÃO DE CATIONES INORGÂNICOS

Os métodos de cromatografia iónica com detecção PCR foram desenvolvidos a um nível que estes podem ser considerados entre os melhores para a análise de muitos cationes [4, 58, 59]. Na maioria dos casos promove-se a reacção dos cationes com um reagente que forma complexos corados e utiliza-se detecção espectrofotométrica.

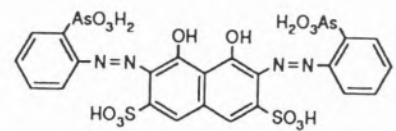
Um aspecto importante na separação de cationes multivalentes advém do facto de, como têm grande



PAR



Arsenazo I



Arsenazo III

afinidade pelas resinas de permuta cationica sulfonadas, têm de ser eluídos com eluentes que contêm agentes complexantes (ex. oxalato, tartarato, citrato, etc.). Nestas condições, o reagente derivatizante deve ser tal que desloque facilmente estes ligandos, o que limita bastante a gama de compostos que é possível usar.

Além disso, deverá definir-se previamente se interessa utilizar um método de características universais

Fig. 7 - Estruturas de alguns dos reagentes que são utilizados vulgarmente nos métodos que envolvem reacção pós-coluna e detecção espectrofotométrica na análise de iões metálicos.

PAR: 4-(2-piridilazo)-resorcinol),
Arsenazo I: ácido 2-(2-aronofenilazo)-1,8-dihidroxonaftaleno-3,6-disulfónico,
Arsenazo III: ácido 2,7-bis (2-aronofenilazo)-1,8-dihidroxonaftaleno-3,6-disulfónico.

ou selectivas. Na verdade, reagentes que formam complexos corados com uma gama muito variada de iões metálicos, são úteis para um método de

Tabela 2 - Iões que formam complexos corados com o Arsenazo I, Arsenazo III e PAR^a e que podem ser analisados com métodos de cromatografia iónica envolvendo reacção pós-coluna com detecção espectrofotométrica ^b

(adaptado da ref.^a 4, pág. 400 e ref.^a 36, pág. 30).

Ião metálico	Reagente PCR			Ião metálico	Reagente PCR		
	Arsenazo I	Arsenazo III	PAR		Arsenazo I	Arsenazo III	Par
Al (III)		XX		Th (IV)		XX	XX
Bi (II)			XX	U (VI)		XX	XX
Cd (II)			XX	V (IV)			XX
Ca (II)	XX	XX	X	Zn (II)		XX	XX
Mg (II)	XX	XX	X	Hf (IV)		XX	XX
Cr (III)		XX		Zr (IV)		XX	XX
Co (II)			XX	Hg (II)			XX
Fe (II)			XX	Ni (II)			XX
Fe (III)			XX	Sr (II)		XX	
Pb (II)		XX	XX	Lantanídeos	XX	XX	XX
Mn (II)			XX				

^a Ver figura 7

^b XX - forma-se um complexo corado sendo os limites de detecção razoavelmente baixos
X - forma-se um complexo corado mas os limites de detecção não são bons.

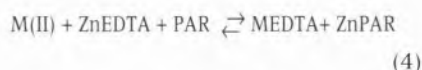
detecção universal, enquanto que reagentes que apenas formam complexos com um número restrito de iões metálicos podem ser aplicados em métodos de detecção selectivos. Os reagentes que são utilizados com mais frequência para a detecção de iões metálicos são o PAR e o Arsenazo III. Na tabela 2 indicam-se alguns dos catiões que reagem com estes compostos produzindo complexos corados. De uma maneira geral o PAR é o reagente mais utilizado na detecção dos iões metálicos de transição e o Arsenazo III na análise dos iões lantanídeos [4].

Metais alcalinos e alcalino-terrosos

Dada a variedade de bons métodos alternativos para a análise destes catiões, incluindo a CI com detecção condutimétrica [1] e a sua fraca tendência para a formação de complexos, têm sido desenvolvidos relativamente poucos métodos de CI com detecção PCR.

Num método proposto por Nagashima [60] para a análise de Mg(II) e Ca(II) em fluidos biológicos, utiliza-se como eluente uma mistura de etilenodiamina (2 mM) e ácido tartárico (4 mM), promovendo-se a reacção pós-coluna com Arsenazo I [150 g/ml em tampão de amónia (20 mM) a pH 10] sendo a detecção a 570nm. Os limites de detecção indicados são 0.03 ppm o que é bastante bom, tanto mais que com este tipo de amostras a detecção espectrofotométrica sofre menos interferências que a condutimétrica [33].

Os metais alcalino-terroso não formam complexos corados adequados com o PAR, mas a sensibilidade do método pode aumentar se se usar como reagente pós-coluna uma solução equimolar de PAR e do complexo Zn(II) com EDTA. O complexo ZnEDTA não é tão estável como o que se forma com muitos outros iões metálicos, mas é muito mais estável do que o complexo ZnPAR. Assim, o complexo ZnPAR não se forma em quantidade significativa numa mistura equimolar de PAR com Zn(II) e EDTA. Quando um ião metálico sai da coluna, nomeadamente um alcalino-terroso, na câmara de mistura dá-se a reacção:



A espécie ZnPAR é fortemente corada e a detecção baseia-se na absorção deste complexo a 490 nm.

Com iões metálicos que não reagem da forma adequada com PAR, mas formam complexos estáveis com EDTA, podem obter-se melhores limites de detecção do que na reacção unicamente com PAR [61-67]. Por exemplo, Yan e Schwedt [67] obtiveram boas separações de Fe(II), Cu, Zn, Co, Fe (III) e Mn em 2.5 minutos com uma coluna de permuta catiónica e de 11 metais (incluindo alcalino-terrosos) com um eluente de tartarato (0.1 M) a pH 3.05 em 24 minutos, com limites de detecção da ordem de 1 a 2 ppb sem pré-concentração e níveis inferiores a 1 ppt em água desionizada com pré-concentração. Com o Fe (III), Pb, Cd e Fe(II) os autores [67] obtiveram melhor sensibilidade na reacção com a solução de PAR-Zn-EDTA do que na reacção directa com PAR.

Num outro trabalho Schwedt e colaboradores [64] aplicaram este método na análise de Ca(II) e Mg(II) em vinhos e sumos, usando como eluente uma mistura de etilenodiamina (2 mM) e ácido oxálico (1.5 mM) a pH 4.0. Os resultados foram semelhantes aos obtidos com a espectroscopia de absorção atómica, mas a CI tem a vantagem de permitir a determinação simultânea dos iões e de ter menos interferências da matriz [64].

Tabela 3 - Ordem de grandeza dos limites de detecção obtidos para alguns iões metálicos na CI com reacção pós-coluna com PAR [69]^a.

Ião metálico	Limite de detecção ^{b, c} (ng)	Ião metálico	Limite de detecção ^{b, c} (ng)
Bi (III)	5	Co (II)	0.5
Cd (II)	25	Mn (II)	5
Ca (II)	2500	Ni (II)	1
Mg (II)	8300	Pb (II)	5
Cu (II)	1	Zn (II)	3
Fe (II)	25	Lantanídeos	1-5

a - Solução contendo: PAR (0.2 mM), amónia (2M) e acetato de amónio (1M); detecção a 540 nm.

b - Limite de detecção considerado como sendo 2 vezes o nível do ruído (ver por exemplo a ref. 1).

c - Se se fizer uma pré-concentração da amostra os limites de detecção diminuem consideravelmente.

Fritz e colaboradores [36, 64] desenvolveram também um sistema para a análise muito rápida de Mg(II) e Ca(II) (30 segundos) em que a detecção envolve a reacção pós-coluna com Arsenazo I.

Detecção de metais de transição utilizando PAR como reagente pós-coluna

Observando a tabela 2 verifica-se que o PAR forma complexos corados com um grande número de iões metálicos de transição. Além disso a reacção é muito rápida, não sendo normalmente necessário introduzir em enrolamento entre a câmara de mistura e o detector para dar tempo a que se complete. Normalmente usa-se uma solução diluída de PAR num tampão básico [ex. 2 mM de PAR em amónia (3M) e acetato de amónio (1M)] e faz-se a detecção na gama 500-540 nm. Convém manter a solução de PAR em atmosfera inerte pois este reagente oxida-se com facilidade. Na tabela 3 dá-se uma ordem de grandeza dos limites de detecção que se podem obter. Verifica-se que a sensibilidade é boa para os iões metálicos de transição e lantanídeos e que é má para o Ca(II) e Mg(II) [69]. Estes limites de detecção dependem obviamente das condições de reacção, nomeadamente da concentração do PAR, dado que esta influencia directamente o ruído da linha de base. Convém usar uma concentração de PAR tão baixa quanto possível, desde que isso seja compatível com a concentração de iões metálicos na amostra.

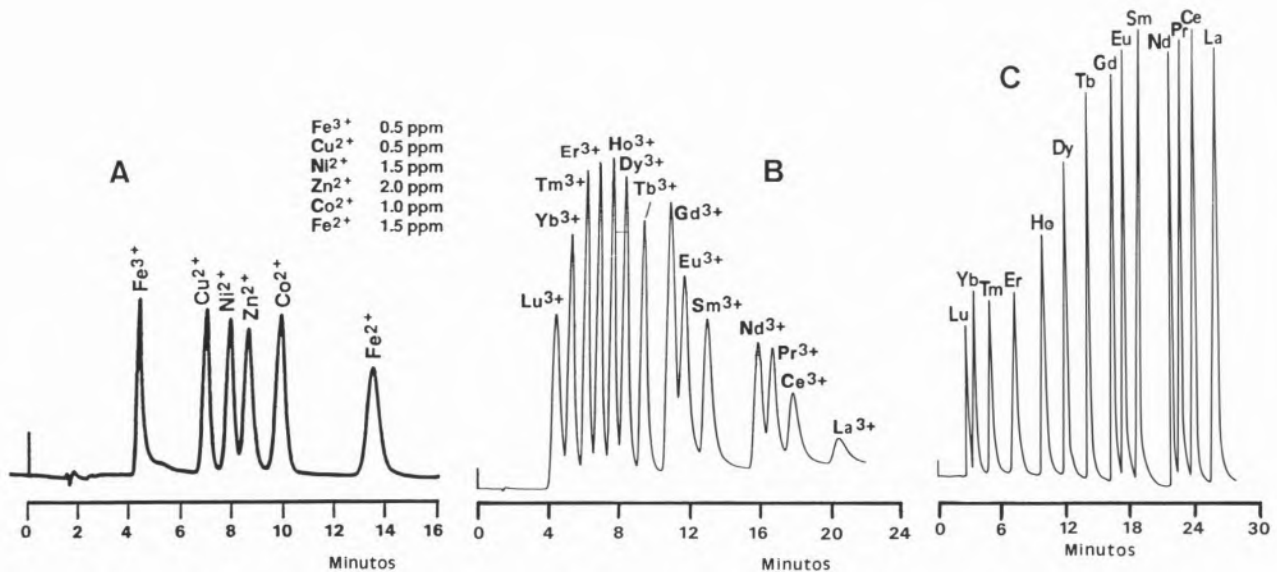


Fig. 8 - Exemplo de separação de cátions seguida de reacção pós-coluna com um reactor de membrana: (A) separação de íons metálicos de transição numa coluna catiónica Dionex HPIC-CS5, reactor de membrana sem enrolamento, usando PAR como reagente de derivatização. Os limites de detecção nesta técnica são da ordem de 20-40 ppb [70]. (B) separação de íons lantanídeos numa coluna de permuta catiónica Dionex HPIC-CS3, reactor de membrana seguido de um enrolamento usando PAR como reagente de derivatização [70]. Injeção de 50 µl de uma solução contendo 10 ppm de cada íon. (C) separação de lantanídeos numa coluna de permuta catiónica (Nucleosil SA) com um eluente contendo ác. 2-metil-láctico a pH 4,6, seguida de reacção pós-coluna com Arsenazo I [71]. Injeção de 20 µl de uma solução contendo 10 ppm de cada cátion.

Na fig. 8A apresenta-se um exemplo de um cromatograma envolvendo reacção pós-coluna com PAR e detecção espectrofotométrica. Trata-se de uma separação de complexos aniónicos de PDCA (PDCA = ácido piridino-2,6-dicarboxílico), o qual é introduzido no eluente, com uma coluna que tem capacidade para separar cátions e aniões. Com outro agente complexante mais fraco no eluente (ex. oxalato) as separações já poderiam dar-se em modo misto, isto é envolverem complexos catiónicos e aniónicos, simultaneamente.

Na fig. 8B apresenta-se um outro exemplo de detecção espectrofotométrica após reacção pós-coluna com o PAR. Trata-se de uma separa-

ção de lantanídeos em que a selectividade é regulada com HIBA (HIBA = ácido α -hidroxi-isobutírico). Quando este ligando se complexa, a carga global da espécie que se forma diminui, sendo esta diminuição tanto maior quanto maior fôr a tendência para se formarem complexos. Os íons lantanídeos mais pequenos são os de maior peso atómico e formam os complexos mais estáveis, pelo que são os primeiros a serem eluídos numa coluna de permuta catiónica.

Usando um agente complexante mais forte do que o HIBA no eluente (ex. oxalato), formam-se complexos aniónicos com os íons lantanídeos e estes já podem ser separados em colunas de permuta aniónica. Como os íons que formam complexos mais estáveis são os que têm carga global mais negativa, a ordem de separação é a inversa das separações por permuta catiónica.

Os métodos de separação dos íons metálicos de transição são bastante "robustos" e podem ser aplicados a amostras complexas sem ser necessário proceder a pré-tratamentos complicados (normalmente estes limitam-se a uma dissolução em meio ácido). Por esta razão este tipo de métodos tem sido utilizado na análise de íons metálicos numa grande variedade de amostras: fluídos

para arrefecimento em centrais nucleares [72], diversos fluídos em processos tecnológicos [73], urina [74], soro [75, 76], sangue [76], solos [77], soluções em indústrias de impressão de papel [78], águas de esgotos [79], banhos de electrólise [80], sumos e vinho [64]. Como se referiu, em alguns casos o reagente pós-coluna contém uma solução de PAR-Zn-EDTA, para melhorar a sensibilidade para alguns íons metálicos [61-77].

Detecção de lantanídeos usando compostos Arsenazo como reagentes pós-coluna

Cassidy e colaboradores [81-86] mostraram que os reagentes Arsenazo I e III são os ideais para a análise dos íons lantanídeos nos métodos com detecção espectrofotométrica após a reacção pós-coluna, pois esta é muito rápida à temperatura ambiente e a sensibilidade é boa e aproximadamente a mesma (cerca de 80 ppb) para todos os íons da série [81]. Este método de detecção tem sido utilizado na análise de amostras bastante complexas como rochas [82] e combustíveis de óxido de urânio [84, 86] em reactores nucleares. O processo separativo pode decorrer por cromatografia iónica ou por cromatografia de pares iónicos; em qual-

Tabela 4 - Alguns exemplos de reagentes para reacção pós-coluna para a detecção de catiões após separação por cromatografia iónica (adaptado da ref.^a 4, pág. 404)

iões	Reagentes PCR ^a	Modo de detecção ^b	Limite de detecção	Ref.
Al (III)	Oxina-5-sulfonato	Fluor (512 nm)	1 ppb	87
Al (III)	Tiron	Esp (310 nm)	50 ppb	88, 89
Ca (II), Mg (II)	Arsenazo I	Esp (590 nm)	2.6 ng	90
Ca (II), Mg (II)	Arsenazo I	Esp (570 nm)	50 ppb	60
Co (II)	Luminol	Fluor ^c	0.5 ppt	91, 92
Cr (III), Cr (IV)	DPC	Esp (520 nm)	1100 ppb	93
Fe (II), Fe (III)	PAR	Esp (520 nm)	80 ppb	94
Fe (II), Fe (III)	BPDSA	Esp (530 nm)	10 ppb	95
Zr (IV), Ga (III), Sc (III), Y (III), In (III), Al (III), La (III), Zn (II), Cd (II), Ca (II), Mg (II)	Oxina	Fluor (530 nm)	1-84 ng	96,97
Metais de transição	Ditizona	Esp (590 nm) ^d	2-10 ng	98
Metais de transição	NET	Esp (610 nm) ^d	2-10 ng	98
Sn (butil) ₃	Morin	Fluor (534 nm)	16 ng (Sn)	99

a - DPC = difenilcarbohidrazida, BPDSA = ácido batofenantrolina disulfónico, NET = negro de eriocromo T.

b - Esp = espectrofotometria; Fluor = fluorescência.

c - Os comprimentos de onda de excitação e de emissão não são especificados nos artigos.

d - Método de detecção indirecta.

quer dos casos podem usar-se técnicas de eluição com gradientes, mas tem-se obtido melhor resolução no método de cromatografia de pares iónicos com colunas de fase reversa C₁₈. Com o arsenazo III como reagente derivatizante e detecção a 658 nm, Cassidy [81] afirma poderem ser quantificados com relativa facilidade concentrações da ordem dos 100 ppb.

Na figura 8C apresenta-se um cromatograma obtido com uma coluna de permuta catiónica, em que a selectividade para os vários iões é regulada variando a concentração do ácido 2-metil-láctico, que actua como um agente complexante relativamente fraco, de forma semelhante ao exemplo que se apresentou na fig. 8B.

Outros reagentes pós-coluna

Tem sido utilizada uma grande variedade de reagentes pós-coluna para a detecção espectrofotométrica (ou por fluorescência) de catiões. Estes são normalmente úteis apenas para análises específicas, com o ob-

jectivo de ter uma melhor sensibilidade para um ião metálico ou um grupo restrito de iões metálicos, não tendo as características de universalidade do PAR e dos Arsenazos I e III.

Na tabela 4 apresentam-se alguns dos reagentes que têm sido utilizados, bem como uma ordem de grandeza dos limites de detecção determinados. Em alguns casos está em jogo uma detecção indirecta. Por exemplo, ajustando o comprimento de onda de detecção para a banda de absorção da ditizona ou do negro de eriocromo T, quando os complexos dos iões metálicos com estes reagentes passam na célula do detector, o sinal diminui [98].

CROMATOGRAFIA IÓNICA DE SUBSTITUIÇÃO

Um caso particular das técnicas que envolvem reacções pós-coluna é a cromatografia iónica de substituição (R.I.C. = replacement ion chromatography).

Neste método, que tem aplicação universal e pode apresentar limi-

tes de detecção bastante bons, os solutos que saem da coluna separativa passam a uma outra unidade em que, por um mecanismo de permuta iónica (normalmente), são substituídos por outro ião para o qual o detector responde de uma forma mais eficiente.

Este método foi desenvolvido inicialmente para a análise de aniões ou catiões com um detector fotométrico de chama [100], utilizando uma coluna de substituição em que os catiões da banda do soluto são substituídos por iões Li⁺, o qual pode ser detectado por fotometria de chama com maior sensibilidade do que os iões da amostra com a maioria dos outros detectores.

Solutos que absorvem pouco no UV podem ser detectados por este método [101] e algumas das características a ter em conta são:

1. A técnica de substituição permite a utilização de um método de detecção mais adequado e não apenas aquele(s) a que os solutos da amostra são sensíveis. Podem usar-se

detectores mais sensíveis e menos susceptíveis a flutuações de temperatura do que o condutimétrico (como pode ser o caso do detector espectrofotométrico),

2. O ião de substituição deverá ter menor afinidade pelos locais de permuta do reactor de substituição do que os solutos,

3. É conveniente que o ião de substituição seja monovalente de maneira a maximizar-se o sinal do detector,

4. O reactor de substituição deverá operar em contínuo, eficiente e reproduzivelmente e ter um volume vazio muito pequeno. Neste contexto os reactores de membrana, como as fibras ocas, são o ideal,

5. Em primeira aproximação a área das bandas deve ser a mesma para todos os solutos, pois cada um é estequiometricamente convertido num único ião detectável. Nestas condições a CI de substituição constitui uma técnica de detecção universal, com a vantagem de haver uma única curva de calibração aplicável a todos os solutos com a mesma carga,

6. O método tem como principais desvantagens o alargamento das bandas devido à introdução de uma unidade que tem um volume vazio apreciável e à maior complexidade do equipamento necessário.

A cromatografia iónica de substituição pode ser aplicada à detecção de aniões e catiões usando sistemas de supressão convencionais [1], seguidos de colunas ou reactores de membrana continuamente regeneradas, nas quais ocorre o processo de substituição, o qual envolve reacções de permuta iónica (vd. fig. 9). Os reactores de membrana têm-se revelado sempre superiores às colunas, no que respeita à eficiência do processo de substituição, mesmo quando se usam membranas relativamente curtas, ex. 10 cm [7].

Têm sido utilizados principalmente os seguintes três modos de CI de substituição [7]:

1. Substituição dos iões H^+ associados ao anião do eluente por um catião fluorescente, por exemplo o $Ce(III)$, por permuta catiónica,

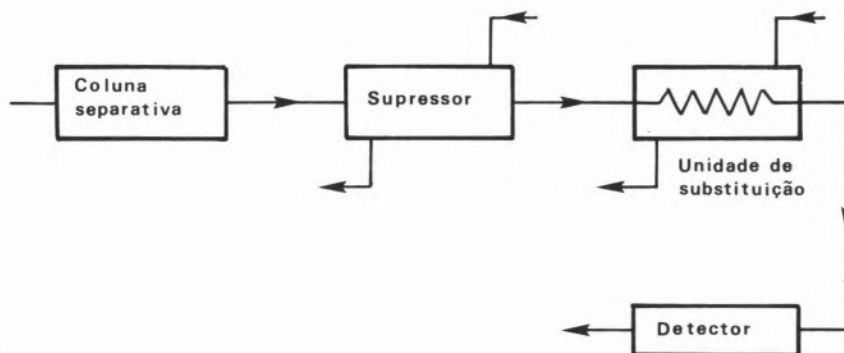
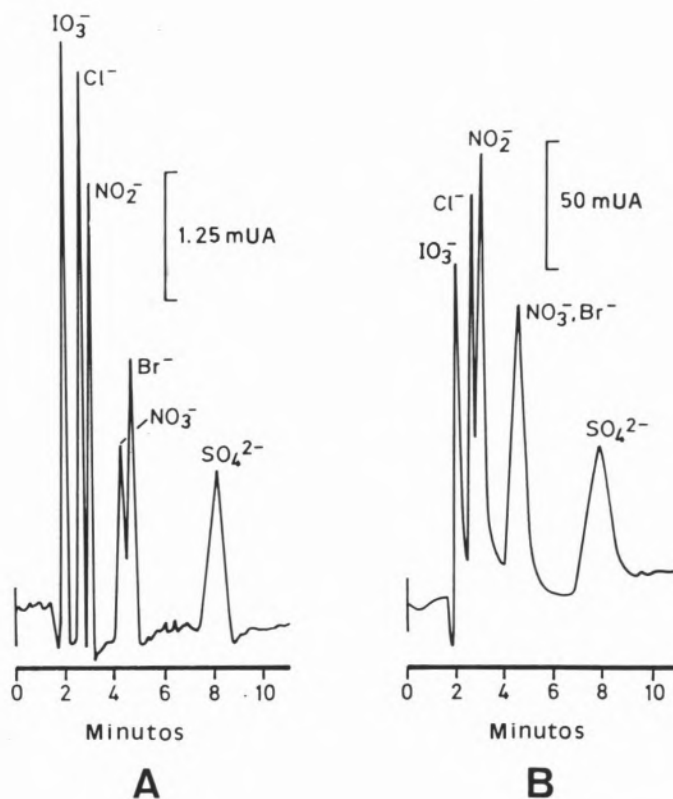


Fig. 9 - Diagrama indicando a sequência das unidades em CI de substituição. Tipicamente a unidade de substituição consiste num tubo de um permutador de iões (membrana), com diâmetro da ordem de 300 a 1100 μm que, ou está mergulhado numa solução contendo o ião de substituição, ou esta circula no exterior do tubo dentro de outro tubo concêntrico com este [102].

2. Substituição do anião do eluente por um anião com grande absorvidade ou fluorescente, por exemplo o 2-aminobenzonato [102], por permuta aniónica,

Fig. 10 - Exemplos de cromatogramas de aniões obtidos por CI de substituição com detecção espectrofotométrica [102]. Condições: coluna Dionex HPIC-AS4A; eluente (1 ml/min): KOH (25 mM) e injeção de uma amostra contendo 5 nmol de cada ião.

(A) Substituição por $Ce(III)$ com uma solução de sulfato de cério (0.5 mM), em tubo de Nafion 815X de 10 cm de comprimento e 1000 μm de diâmetro, empacotado com partículas de 10 μm . Detecção espectrofotométrica a 256 nm.
(B) Substituição por iões 2-aminobenzoato com uma solução de ácido 2-aminobenzoico (10 mM), em tubo de PTFE de 15 cm de comprimento e 1100 μm de diâmetro, empacotado com partículas de 300 μm .



3. Inibição da libertação de uma amina (base fraca) fluorescente, por exemplo o 2-aminobenzonato que, ou está retida numa resina de permuta catiónica, ou é transportada para o eluente através de uma membrana de permuta catiónica, pelos eluentes ácidos.

Os modos 1 e 2 originam sinais positivos enquanto que o modo 3 produz um sinal negativo.

No modo (1) os iões H^+ introduzidos no efluente da coluna no supressor podem ser permutados por iões $Ce(III)$ na unidade de substituição, os quais são então detectados espectrofotometricamente a 256 nm ou por fluorescência utilizando um comprimento de onda de excitação de 254 nm (emissão de lâmpada de mercúrio). Na fig 10(A) apresenta-se um exemplo de um cromatograma obtido com detecção espectrofotométrica. Os limites de detecção são melhores do que na detecção condutimétrica [102], especialmente na detecção por fluorescência.

Na análise de aniões os solutos podem ser substituídos por outro anião, por exemplo o 2-aminobenzonato, modo (2), o qual pode ser seguidamente detectado espectrofotometricamente a 210 nm ou por fluorescência, podendo neste caso serem utilizadas várias combinações para os comprimentos de onda de excitação e de emissão [102]. Na fig. 10(B) apresenta-se um exemplo de detecção de alguns iões inorgânicos. Os limites de detecção são melhores do que na detecção por fluorescência do $Ce(III)$, mas a deterioração das membranas utilizadas na unidade de substituição constitui um sério inconveniente da técnica [102].

Na análise de catiões por CI de substituição pode ser utilizado ácido nítrico como eluente e os iões OH^- introduzidos no supressor (fig. 9) podem ser substituídos por IO_3^- [101], NO_3^- [101], I^- [103] ou β -naltalenosulfonato [103], seguido de detecção espectrofotométrica a um comprimento de onda adequado. Os limites de detecção para catiões monovalentes são da ordem de 50-750 ppb (para injecções de 20 μ l de

amostra) quando se usa IO_3^- como ião de substituição e cerca de duas vezes melhor quando se usa NO_3^- [101].

DETERMINAÇÃO DE IÕES ORGÂNICOS POR REACÇÃO PÓS-COLUNA APÓS SEPARAÇÃO POR CROMATOGRAFIA IÓNICA

Muitas das separações de compostos orgânicos ionizáveis é feita por cromatografia em fase reversa ou por mecanismos de exclusão de iões, decorrendo o processo separativo em condições tais que a sua ionização é suprimida. Nalguns casos a separação é feita por CI mas a detecção é condutimétrica, espectrofotométrica, fluorimétrica, ou por métodos electroquímicos, não envolvendo normalmente reacções pós-coluna. Não se vão enumerar exemplos de iões orgânicos que têm sido separados por CI e cuja detecção é feita após reacção pós-coluna, pois isso obrigaria a entrar em pormenores sobre cada caso particular e as refs. 4-19 dão um panorama mais do que suficientemente sobre a variedade de compostos analisados e técnicas utilizadas.

O exemplo mais conhecido e utilizado mais frequentemente na separação de iões orgânicos com detecção PCR é o da análise de aminoácidos. Este assunto por si só merecia um artigo ou mesmo um livro. Os aminoácidos podem ser separados em colunas de permuta catiónica ou aniónica, seguindo-se uma reacção pós-coluna com ninhidrina (NIN) e detecção espectrofotométrica a comprimentos de onda da ordem dos 570 nm, ou reacção pós-coluna com o-ftaldialdeído (OPA) e detecção por fluorescência com excitação a 230 ou 340-350 nm e detecção na gama 420-700 nm (é frequente a combinação 345/450 nm). Em qualquer dos casos é necessário um enrolamento ou um tubo empacotado com um sólido inerte, por exemplo esferas de vidro, para dar tempo a que a reacção se dê de forma significativa. No

caso do reagente ser a ninhidrina, a reacção ocorre a uma temperatura superior a 90° C e o reactor está inserido dentro de um forno. Como a reacção é muito lenta à temperatura ambiente há a possibilidade de adicionar a ninhidrina à fase móvel [104] não se dando a reacção durante a eluição. Provocando um aquecimento súbito à saída da coluna a reacção decorre a uma velocidade adequada sem ser necessária a existência das diversas unidades para a adição dos reagentes pós-coluna, diminuindo-se assim o alargamento das bandas.

Os aminoácidos secundários como a prolina, hidroxiprolina e sarcosina formam um derivado diferente, que tem o máximo de absorção a 440 nm, pelo que se a detecção destes compostos é importante, deve proceder-se de forma a que durante a eluição destes compostos o comprimento de onda seja o adequado.

A reacção com OPA só se dá com aminoácidos primários. No caso de se pretender também analisar os aminoácidos secundários, tem de se introduzir um outro reagente pós-coluna, hipoclorito de sódio, que oxida as aminas secundárias convertendo-as em aminas primárias [105]. À câmara de mistura em que se adiciona este reagente segue-se um enrolamento e posteriormente o efluente deste é misturado com a solução de OPA.

A análise de aminoácidos tem constituído um dos maiores desafios às técnicas de CI: é um problema de separação difícil, a ordem de eluição depende da selectividade da resina e do pH da fase móvel de uma forma nem sempre facilmente previsível e muito há ainda que aprender sobre este assunto [106]. Para uma discussão sobre alguns problemas que se põem e soluções que foram desenvolvidas para a separação de aminoácidos por CI com detecção PCR podem consultar-se, por exemplo as refs. [105-107].

Um outro conjunto de métodos alternativos de análise de aminoácidos consiste em proceder a reacções de derivatização pré-coluna, seguindo-se a separação dos derivados for-

dados, normalmente em colunas de fase reversa. Como reagentes de derivatização têm sido utilizados com frequência o OPA, o cloreto de dansilo, o FMOC ((9-fluorenilmetil)cloroformato) e o feniltiocianato.

COMENTÁRIO FINAL

Os sistemas cromatográficos envolvendo reacções pós-coluna constituem alternativas para a análise de solutos que não são facilmente detectáveis pelas técnicas cromatográficas convencionais. Do ponto de vista operacional são de preferir os métodos que não requerem a adição de reagentes derivatizantes através de bombas.

O valor de um método analítico deve ser medido fundamentalmente pela forma como pode ser aplicado a amostras reais. Comparando técnicas recentes, pode dizer-se que a técnica correntemente mais utilizada para a análise de aniões é a CI. Para catiões as técnicas de espectroscopia de emissão de plasma (ICP) e absorção atómica (AAS) são as mais utilizadas, figurando a CI em 3º lugar [58], graças ao seu custo relativamente baixo e às interferências da matriz serem menos importantes. A fluorescência de raios X (sobre "papel") é um método utilizado em alguns laboratórios e a electroforese capilar está a surgir como técnica alternativa para a análise de iões, sendo especialmente adequada nos casos em que os outros métodos sejam de aplicação difícil ou muito dispendiosa.

As técnicas de detecção PCR são utilizadas com muita frequência e permitem atingir níveis de sensibilidade (e/ou selectividade) muito melhores do que outros métodos de CI que não envolvam reacção pós-coluna, sendo muito frequentemente desenvolvidos com base nestes sem alterar a metodologia de separação, já previamente optimizada. O preço a pagar por isto é a necessidade de instrumentação mais complexa e em muitos casos, um alargamento das bandas.

Em Portugal embora existam

muitas centenas de cromatógrafos a funcionar, as técnicas que envolvem detecção PCR não têm sido muito utilizadas. Por exemplo, enquanto que a técnica de derivatização pós-coluna com detecção espectrofotométrica tem sido utilizada com alguma frequência na análise em rotina de aminoácidos, não tem sido tão amplamente utilizada na análise de misturas de iões metálicos, apesar de os níveis que é possível detectar serem comparáveis (ou melhores) que os atingidos com a espectroscopia de absorção atómica ou de emissão de plasma [4, 58, 59]. A divulgação relativamente limitada das técnicas e instrumentação para a aplicação deste método, as dificuldades experimentais na adaptação de técnicas já desenvolvidas (que aliás também existem nos outros métodos alternativos), a existência de técnicas efectivamente competitivas, ou simplesmente hábitos adquiridos, talvez justifiquem este facto.

Um pouco relacionado com o que se acabou de referir, convém comentar que ao desenvolver um método de análise devem-se avaliar e ponderar devidamente quais os objectivos a atingir e os meios de que se dispõe ou que se pretendem adquirir. Na verdade, só se justifica usar um método de detecção pós-coluna se as técnicas que envolvam detecção directamente ao efluente da coluna não se afiguram satisfatórias para o fim em vista. Por exemplo, na análise do nitrato, a determinação espectrofotométrica directa é tão simples que, se o objectivo é, por exemplo, determinar este ião em águas de mesa, não faz sentido tentar desenvolver métodos mais complexos. Ocasionalmente sucede também que aparecem novos métodos com detecção directa, que tornam obsoletas técnicas com detecção PCR que, antes destas aparecerem, eram as mais adequadas.

Os horizontes da CI continuam a expandir-se e a detecção PCR ocupa um lugar cada vez mais importante, tendo a introdução de novas reacções químicas tido um papel importante nesta expansão.

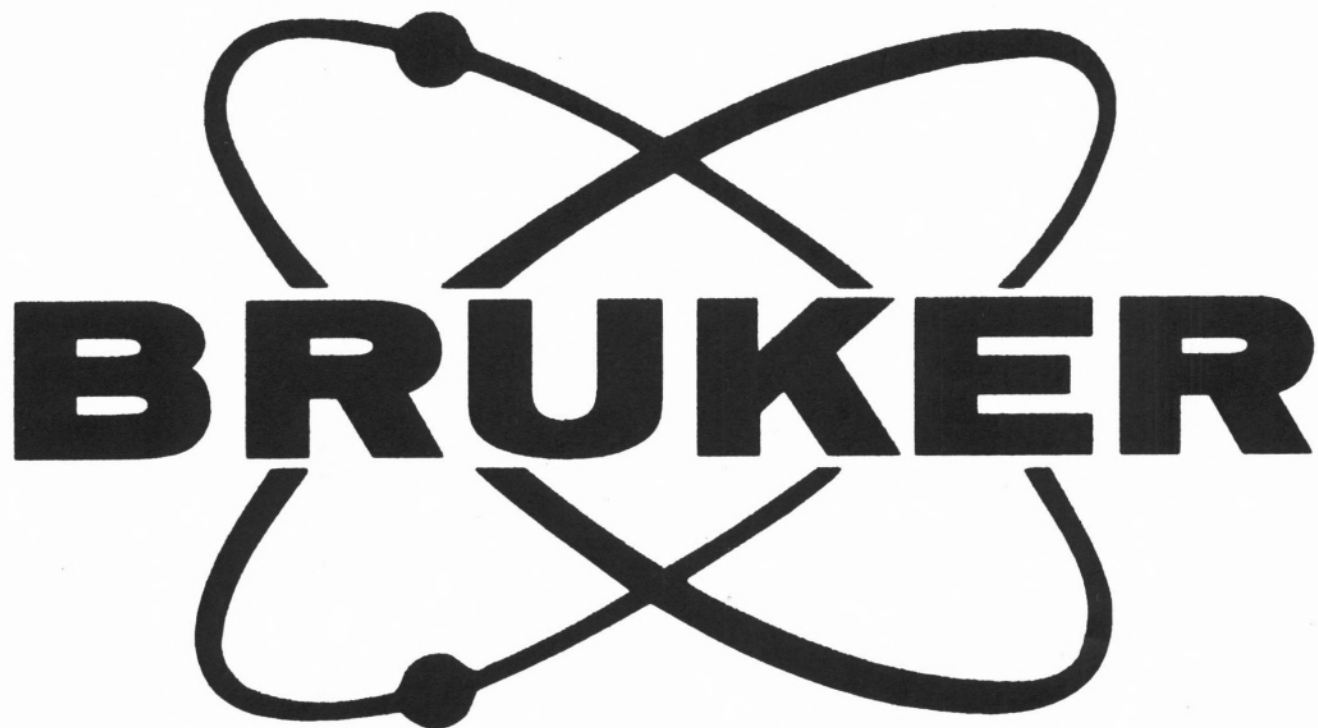
Dentro dos campos prováveis para o desenvolvimento futuro da detecção PCR podem referir-se o da detecção por técnicas de quimiluminescência e o da aplicação da detecção PCR em sistemas de HPLC miniaturizados, a qual poderá ocorrer em paralelo com o desenvolvimento da detecção PCR aplicada às técnicas de electroforese capilar [7, 108]. Pelo menos os reactores tubulares abertos e os empacotados parecem ser adequados como sistemas que asseguram um grau de conversão razoável sem alargamento intolerável das bandas [5, 109]. Um dos grandes problemas nestes sistemas de HPLC tem sido a construção de câmaras de mistura adequadas. Nestas condições os sistemas de reacção pós-coluna em que o reagente de derivatização é gerado no seio da fase móvel, por processos de fotólise, electroquímicos, termo-sensíveis ou outros, poderão ser um campo de desenvolvimento promissor.

* Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, 1096 LISBOA CODEX

BIBLIOGRAFIA

1. J. Costa Pessoa, *Técnica*, (1994), nº 1, 63.
2. (a) J. Costa Pessoa, *Técnica*, **3** (1994) 67.
(b) J. Costa Pessoa, *Técnica*, **1** (1995) 47.
3. R.W. Frei, *J. Chromatogr.* **165** (1979) 75.
4. P.R. Haddad e P.E. Jackson, *Ion Chromatography. Principles and Applications*, *J.Chromatogr. Library*, Vol. 46, capítulo 13, Elsevier, 1990.
5. R.W. Frei, H. Jansen, U.A.T. Brinkman, *Anal. Chem.* **57** (1985) 1529A.
6. P.K. Dasgupta, *Approaches to Ionic Chromatography*, em *Ion Chromatography*, J.G. Tarter (editor), Marcel Dekker, 1987, pp. 191-367.
7. P.K. Dasgupta, *J. Chromatogr. Sci.* **27** (1989) 422.
8. *Reaction Detection in Liquid Chromatography*, I.S. Krull (editor), *Chromatogr. Sci. Ser.*, Vol. 34, Marcel Dekker, 1986.
9. U.A.T. Brinkman, *Chromatographia* **24** (1987) 190.
10. P.R. Haddad, *Chem. N.Z.* **51** (1987) 155.
11. P.R. Haddad, *Chromatographia* **24** (1987) 217.
12. W. Schleich, H. Engelhardt, *GIT Fachz. Lab.* **32** (1988) 401.
13. M.V. Pickering, *LC.GC* **6** (1988) 994.
14. (a) J.T. Stewart, W.J. Bachman, *Trends Anal. Chem.* **7** (1988) 106;

- (b) J.T. Stewart, W.J. Bachman, *LC-GC* **7** (1988) 38.
15. N.D. Danielson, M.A. Targrove, B.E. Miller, *J. Chromatogr. Sci.* **26** (1988) 362.
16. J.F.K. Huber, K.M. Jonker, H. Poppe, *Anal. Chem.* **52** (1980) 2.
17. R.W. Frei em *Chemical Derivatization in Analytical Chemistry*, Vol. 1: *Chromatography*, R.W. Frei e J.F. Lawrence (editores), Cap. 4, Plenum Press, 1981.
18. E.J. Woolf, *Post-Column Derivatization Techniques*, em a *Practical Guide to HPLC Detection*, D. Parriot (editores), Academic Press, 1993, págs. 211-232.
19. T.D. Schlabach, R. Weinberger, *Reaction Detection in Liquid Chromatography*, I.S. Krull (editores), *Chromatographic Science Series*, Vol. 34, Marcel Dekker, 1986.
20. R.M. Cassidy, S. Elchuk, P.K. Dasgupta, *Anal. Chem.* **59** (1987) 85.
21. S. Elchuk, R.M. Cassidy, *Anal. Chem.* **51** (1979) 1434.
22. G.J. Schmidt, R.P.W. Scott, *Analyst (London)* **109** (1984) 997.
23. B. Lillig, H. Engelhardt, *Reaction Detection in Liquid Chromatography*, I.S. Krull (editores), *Chromatographic Science Series*, Vol. 34, Marcel Dekker, 1986.
24. K. Hoffmann, I. Halasz, *J. Chromatogr.* **173** (1979) 211.
25. R. Tijssen, *J. Chromatogr.* **114** (1980) 71.
26. J.H.M. Van Den Berg, R.S. Deelder, H.G.M. Egberink, *Anal. Chim. Acta* **114** (1980) 91.
27. R.S. Deelder, M.G.F. Kroll, A.J.B. Beeren, J.H.M. Van Den Berg, *J. Chromatogr.* **149** (1978) 669.
28. H. Engelhardt, U.D. Neue, *Chromatographia* **15** (1982) 403.
29. J.R. Poulsen, K.S. Kirks, M.S. Gandelman, J.W. Birks, *Chromatographia* **22** (1986) 231.
30. C.M. Selavka, K.S. Jiao, I.S. Krull, *Anal. Chem.* **59** (1987) 2221.
31. ICT-ASS-Chem., Document 8/93, *Beam-Boost Photochemical Reaction Unit*, e refs. aí citadas (94).
32. S.K. Rathanawongs, S.R. Crouch, *Anal. Chim. Acta* **192** (1987) 277.
33. C.A. Lucy, F.F. Cantwell, *Anal. Chem.*, **61** (1989) 107.
34. L.R. Snyder, *J. Chromatogr.* **125** (1976) 287.
35. S.T. Colgan, I.S. Krull, *Reaction Detection in Liquid Chromatography*, I.S. Krull (editores), *Chromatographic Science Series*, Vol. 34, Marcel Dekker, 1986.
36. D.T. Gjerde, J.S. Fritz, *Ion Chromatography*, Dr. Alfred Hüthig Verlag, 2ª ed., 1987.
37. J.C. Davis, D.P. Peterson, *Anal. Chem.* **57** (1985) 768.
38. J. Haginaka, *Bunseki* 1988, 131.
39. N. Yoza, T. Miyajji, Y. Hirai, S. Ohashi, *J. Chromatogr.*, **283** (1984) 89.
40. J. Weiss, G. Hagele, *Fres. Z. Anal. Chem.* **328** (1987) 46.
41. T. Toida, T. Togawa, S. Tanabe, T. Imanari, *J. Chromatogr.*, 1984, 308, 133.
42. Dionex Application Note 44R.
43. Waters IC Lab. Report No. 309.
44. N. Yoza, K. Ito, Y. Hirai, S. Ohashi, *J. Chromatogr.* **196** (1980) 471.
45. Y. Hirai, N. Yoza, S. Ohashi, *J. Chromatogr.* **206** (1981) 501.
46. W. Buchberger, *J. Chromatogr.* **439** (1988) 129.
47. W. Buchberger, K. Winsauer, *Mikrochim. Acta* **1985 III** (1986) 347.
48. T. Imanari, S. Tanabe, T. Toida, T. Kawanishi, *J. Chromatogr.* **250** (1982) 55.
49. S.H. Lee, L.R. Field, *Anal. Chem.* **56** (1984) 2647.
50. S.E. Meek, D.J. Pietrzyk, *Anal. Chem.* **60** (1988) 1397.
51. G. Tschabunin, P. Fischer, G. Schwedt, *Fres. Z. Anal. Chem.* **333** (1989) 117.
52. E. Vaeth, P. Sladek, K. Kenar, *Fres. Z. Anal. Chem.* **329** (1987) 584.
53. R. Goguel, *Anal. Chem.* **41** (1969) 1034.
54. Dionex Application Update 113.
55. K. Brunt, *Anal. Chem.* **57** (1985) 1338.
56. A. Nakae, K. Furuya, T. Mikata, M. Yamanaka, *Nippon Kagaku Kaishi* (1977) 1655.
57. A. Nakae, K. Furuya, T. Mikata, M. Yamanaka, *Nippon Kagaku Kaishi* (1976) 1426.
58. H.H. Willard, L.L. Merritt, Jr., J.A. Dean, F.A. Settle, Jr., *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, Wadsworth Publ. Co., 7ª Ed., 1988, p. 644.
59. - P. Jandik, W.R. Jones, A. Weston, P.R. Brown, *LC/GC Intl* **5** (1992) 20.
60. H. Nagashima, *Bunseki Kagaku* **35** (1986) 7.
61. M.D. Arguello, J.S. Fritz, *Anal. Chem.* **49** (1977) 1595.
62. D. Yan, G. Schwedt, *Fres. Z. Anal. Chem.* **320** (1985) 325.
63. D. Yan, G. Schwedt, *Anal. Chim. Acta* **178** (1985) 347.
64. D. Yan, E. Stumpp, G. Schwedt, *Fres. Z. Anal. Chem.* **322** (1985) 474.
65. D. Yan, J. Zhang, G. Schwedt, *Fres. Z. Anal. Chem.* **331** (1988) 601.
66. G. Schwedt, *GIT Fachz. Lab.* **7** (1985) 697.
67. D.R. Yan, G. Schwedt, *Fres. Z. Anal. Chem.* **327** (1987) 503.
68. G.J. Sevenich, J.S. Fritz, trabalhos não publicados; de G.J. Sevenich, PhD Thesis, Iowa State Univ., 1984; referido em 36..
69. R.M. Cassidy, S. Elchuk, *J. Chromatogr. Sci.* **18** (1980) 217.
70. Dionex Ion Chromatography Cookbook, 1987, Doc. 328617/87.
71. W. Wang, Y. Chen, M. Wu, *Analyst* **109** (1984) 281.
72. R.M. Cassidy, S. Elchuk, *J. Liq. Chromatogr.* **4** (1981) 379.
73. J.J. Byerley, J.M. Scharer, G.F. Atkinson, *Analyst (London)* **112** (1987) 41.
74. M. Blaszkewicz, G. Baumhoer, B. Neidhart, R. Ohlendorf, M. Linscheid, *J. Chromatogr.* **439** (1988) 109.
75. M. Takayanagi, T. Yashiro, *J. Chromatogr.* **374** (1986) 378.
76. C.N. Ong, H.Y. Ong, L.H. Chua, *Anal. Biochem.* **173** (1988) 64.
77. Waters IC Lab. Report No. 272.
78. Waters IC Lab. Report No. 273.
79. Waters IC Lab. Report No. 276.
80. Wescan Application nº 283.
81. D.J. Barkley, M. Blanchette, R.M. Cassidy, S. Elchuk, *Anal. Chem.* **58** (1986) 2222.
82. R.M. Cassidy, *Chem. Geol.* **67** (1988) 185.
83. R.M. Cassidy, M. Fraser, *Chromatographia* **18** (1984) 369.
84. R.M. Cassidy, S. Elchuk, N.L. Elliot, L.W. Green, C.H. Knight, B.M. Recoskie, *Anal. Chem.* **58** (1986) 1181.
85. R.M. Cassidy, F.C. Miller, C.H. Knight, J.C. Roddick, R.W. Sullivan, *Anal. Chem.* **58** (1986) 1389.
86. C.H. Knight, R.M. Cassidy, B.M. Recoskie, L.W. Green, *Anal. Chem.* **56** (1984) 474.
87. P. Jones, L. Ebdon, T. Williams, *Analyst (London)* **113** (1988) 641.
88. P.M. Bertsch, M.A. Anderson, *Anal. Chem.* **61** (1989) 535.
89. Dionex Application Note 42.
90. D.L. Smith, J.S. Fritz, *Anal. Chim. Acta* **204** (1988) 87.
91. E.A. Boyle, B. Handy, A. Van Geen, *Anal. Chem.* **59** (1987) 1499.
92. P. Jones, T. Williams, L. Ebdon, *Anal. Chim. Acta* **217** (1989) 157.
93. Dionex Application Note 26.
94. C.O. Moses, A.T. Herlihy, J.S. Herman, A.L. Mills, *Talanta* **35** (1988) 15.
95. H. Saitoh, K. Oikawa, *J. Chromatogr.* **329** (1985) 247.
96. B.D. Karcher, I.S. Krull, *J. Chromatogr. Sci.* **25** (1987) 472.
97. B.D. Karcher, I.S. Krull, R.G. Schleicher, S.B. Smith, Jr., *Chromatographia* **24** (1987) 705.
98. P.J. Hobbs, P. Jones, L. Ebdon, *Anal. Proc.* **20** (1983) 613.
99. L. Ebdon, J.I.G. Alonso, *Analyst (London)* **112** (1987) 1551.
100. S.W. Downey, G.M. Hieftje, *Anal. Chim. Acta* **153** (1983) 1.
101. L.J. Galante, G.M. Hieftje, *Anal. Chem.* **60** (1988) 995.
102. H. Shintani, P.K. Dasgupta, *Anal. Chem.* **59** (1987) 1963.
103. T. Takeuchi, E. Suzuki, D. Ishii, *Chromatographia* **25** (1988) 582.
104. J.N. LePage, E.M. Rocha, *Anal. Chem.* **55** (1983) 1360.
105. M. Fujiwara, Y. Ishida, N. Nimura, A. Toyama, T. Kinoshita, *Anal. Biochem.* **166** (1987) 72.
106. H. Small, *Ion Chromatography*, Plenum Press, 1989, págs. 236-242.
107. Dionex Corporation, *BioLC Series Amino Acid Analysis System*, Dionex Corporation, Sunnyvale, California, 1988.
108. P.K. Dasgupta, *Anal. Chem.* **64** (1992) 775 A.
109. H. Jansen, U.A. Brinkman, R.W. Frei, *J. Chromatogr. Sci.* **23** (1985) 279.



N M R : E P R : F T - I R : M S

AGORA, EM PORTUGAL

É



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)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

A. DIAS DE SOUSA



A1. Espectrofotómetro de Absorção Atômica GBC-932-933

A GBC concede e fabrica equipamentos que vão ao encontro das necessidades reais dos utilizadores.

Os modelos compactos 932 - duplo feixe e 933 - feixe simples reflectem este compromisso e são a resposta perfeita nas situações em que o espaço e as disponibilidades financeiras são determinantes.

Ambos os modelos incluem regulação automática da fenda e do comprimento de onda.

Computador tipo Note - Book para controlo do Espectrofotómetro e acessórios.

Software em ambiente Windows de fácil utilização.



A2. Novo detector Diode Array - Dionex

O novo detector Diode Array PD40 da Dionex aumenta as capacidades analíticas dos sistemas de cromatografia iónica DX500.

Conjuntamente com o sistema DX500 permite a obtenção de óptimos resultados nas áreas da Indústria Farmacéutica, Biotecnologia, Química, Petroquímica e Ambiente.

A lâmpada de deutério de alta intensidade permite uma sensibilidade excelente na gama 195-600 nm.

O controlo do detector bem como a aquisição e tratamento de dados são efectuados através do software específico EZ-CHOM.

A3. Cromatógrafo Série 8000 - Fisons

O elevado grau de flexibilidade dos Cromatografos de Fase Gasosa - Série 8000 da Fisons, aliado a uma ampla possibilidade de escolha de detectores e injectores fazem deste modelo a solução ideal para aplicações de rotina delicadas e Controle de Qualidade. A gama de opções e acessórios disponíveis passa a incluir :

- DPFC 800 - Controlo Electrónico digital do fluxo e pressão



para duas linhas independentes do gas de arrasto, permitindo assim um verdadeiro fluxo constante.

- NPd 80 FL - Detector NPd de novo design, aumenta a relação sinal ruído de uma ordem de magnitude. Como resultado a sensibilidade é 10 vezes superior a qualquer detector termoiónico existente no mercado.

- PID 80 - Detector de fotoionização de alta temperatura, para análise de uma vasta gama de amostras voláteis.



A4. Mastersizer Micro Plus - Um Novo Membro da Família Malvern

O Micro Plus é o membro mais recente da família Malvern no sector dos analisadores por difracção laser, e destina-se fundamentalmente aos utilizadores que necessitam de ter completa confiança nos resultados das análises quer se tratem de análises ocasionais em I & D ou análises de rotina em Controlo de Qualidade.

O limite superior da gama de 550 µm permite muitas aplicações na Indústria Química enquanto o limite inferior de 0,05 µm vai de encontro às necessidades de análise na Indústria Cerâmica e Farmacéutica.

O Micro Plus permite análise de pequenos volumes de líquido - 50 ml, utilizando a unidade de dispersão de pequenos volumes, e 5 ml por injecção.

O Micro Plus é fornecido com Software Mastersizer - Windows e poderá ser ligado a computador externo.

A5. Revolucionário - Novo Extractor de Solventes ASE 200 - Dionex

O novo Extractor de Solventes acelerado ASE 200 lançado pela Dionex em Março de 95 é um novo e revolucionário equipamento para extracção de matrizes sólidas de forma rápida, simples e económica. São utilizados solventes convencionais mas em quantidades sig-



nificativamente inferiores às usadas nos métodos de extracção convencionais.

Uma amostra de 10 g requer apenas 13 a 15 ml de solvente e a extracção é completada em cerca de 12 minutos. Assim, os custos de operação do ASE 200 são mínimos quando comparados com outros métodos.

Automatização completa até 24 amostras. Todas as operações são programáveis através do painel de controlo frontal.

O ASE 200, foi concebido, desenvolvido e fabricado de acordo com a ISO 9001.



A6. Analisador de Azoto e Proteína - Fisons

O novo Analisador de Azoto e Proteína da Fisons NA 2000 constitui a melhor alternativa ao método KJELDAHL.

A grande capacidade de amostragem permite a análise automática até 125 amostras.

A análise completa de Azoto/Proteína em cerca de 3 minutos possibilita um aumento significativo da productividade, sendo o custo por análise bastante reduzido.

O Analisador permite análise de amostras sólidas ou líquidas até 500 mg com pouca ou nenhuma preparação da amostra.

O processo é limpo e seguro não utilizando ácidos nem produtos químicos tóxicos.

A7. Coluna Megabore J&W - Cada vez mais rápida

A J&W Scientific acaba de lançar uma nova coluna Megabore 0.45, de alta velocidade, que permite um maior fluxo de amostra em menos tempo.

Esta nova coluna está disponível em todas as fases J&W e permite ao cromatografista, habituado a usar colunas de 0.53 mm, aumentar a resolução das suas análises e diminuir o tempo de algumas análises até 45%.

Para análise em que a escolha incida na coluna dupla de 0.53 mm, esta nova coluna Megabore de alta velocidade é a opção ideal.



A8. Novo Criostato KT 90W - Haake

Este novo modelo é o sucessor do antigo N3 - KT90 e foi desenvolvido de acordo com as últimas descobertas das tecnologias do frio.

Este novo modelo apresenta um circuito de arrefecimento de 2 estádios e o refrigerante é isento de CFC.

A temperatura máxima é de 100°C.

B. ELNOR



B1. Novo Cromatógrafo para Análises de Rotina

Por forma a alcançar o melhor em termos de qualidade/preço, a nossa representada Chrom-pack, acaba de lançar no mercado o modelo CP 9002.

O CP 9002 foi equipado com controlo de pressão electrónico (EPC) permitindo para além de programação da temperatura para otimizar a separação por controlo de temperatura do forno, a pressão pode também ser programada para obter separações ainda mais rapidamente.

Este equipamento encontra-se disponível com 1 ou 2 canais e uma variedade de injectores, detectores e amostradores automáticos adequados a análises específicas de rotina.

O CP 9002 é operado através do seu teclado ou através do sistema de tratamento de dados Maestro II, um software em Windows de fácil utilização com possibilidade de controlo de equipamento.

O CP 9002 é operado através do seu teclado ou através do sistema de tratamento de dados Maestro II, um software em Windows de fácil utilização com possibilidade de controlo de equipamento.



B2. DSC de Baixo Custo

A TA Instruments introduziu um novo DSC de baixo custo, mod. DSC 2010, para laboratórios pretendendo um equipamento de qualidade, por um preço baixo.

A elevada sensibilidade da unidade (1 W), grande gama de operação (-180 a 725°C) e estabilidade da linha de base, são típicas das unidades associadas normalmente a investigação.

O sistema completo inclui um controlador/ analisador de dados, o DSC 2010, uma impressora de 8 canetas e software para análise de dados.



B3. TGA de Baixo Custo

A TA Instruments introduziu um novo equipamento para termogravimetria, mod. TGA 2050. Esta unidade utiliza um desenho único, com balança vertical/purga horizontal.

As principais características são a elevada sensibilidade (0.2 g), a elevada capacidade da amostra (1 g) e a gama de operação (ambiente a 1000°C). O TGA 2050 é uma unidade automática, integrando um amostrador automático para as cápsulas que o torna ideal para operadores menos experimentados.

O equipamento completo inclui controlador/ analisador de dados, o TGA 2050, uma impressora a cores e software para análise de dados.



B4. Sistema HPLC Jasco

O sistema é modular sendo possíveis várias configurações desde sistemas isocráticos até sistemas de gradiente de alta e baixa pressão. A Jasco oferece a maior parte dos detectores, salientando-se o detector UV/ VIS e fluorescência, detectores quirais, índice de refração e electroquímicos.



B5. Espectrofotómetro FTIR com Microscópio Incorporado

Com a experiência adquirida no desenvolvimento dos principais FTIR's com microscópio incorporado, a nossa representada Jasco lançou no mercado um novo modelo, totalmente controlado por PC com software de operação em ambiente Windows. Combinando um microscópio de infravermelho reflectivo com uma banca óptica de passo curto, o passo óptico do IV é significativamente reduzido, minimizando artefactos provenientes da absorção de CO2 e vapor de água. A unidade tem uma ótima razão sinal/ ruído com um número reduzido de varrimentos, enquanto que o sistema patenteado ATOS (Aperture Through Optical System) permite a visualização em simultâneo de toda a imagem da amostra, enquanto a parte correspondente à amostragem é seleccionada pela abertura.



B6. Novo Software Chrompack

A Chrompack introduziu o Maestro II, versão revista e ampliada do seu software de manuseamento de dados em ambiente Windows. O Maestro II oferece controlo dos cromatogramas da série CP 900X, os injectores, amostradores automáticos e do micro GC mod. CP 2002. A transferência de dados é feita através da Chromnet network. É possível ter mais do que um operador no mesmo sistema ao mesmo tempo.



B7. Sistema de Doseamento Automático

A SMI introduziu recentemente um sistema de dosagem automático.

O equipamento compreende um pequeno sistema computadorizado, uma ligação RS232 para qualquer tipo de balança ou ligação a um medidor de pH. Podem transferir-se até 8 solventes via gravidade ou com a ajuda de uma bomba. A unidade permite o armazenamento em memória de todos os passos seguidos na preparação. Pode ser

ligada a um PC para armazenagem ou transferência de dados para folhas de cálculo ou bases de dados através de um software utilitário em Windows. Entre as suas aplicações contam-se a preparação de solventes para HPLC, padrões para AA, diluições, testes de homogeneidade na indústria farmacêutica, química de polímeros, preparação de amostras de solos, alimentos e preparação de tampões.

B8. Análise de MTBE e Gasolinas

A nossa representada Chrompack, desenvolveu uma nova coluna designada por CP-Select B para MTBE.

O MTBE é um importante aditivo nas gasolinas para aumento do número de octanas no fuel, desde que foi banida a utilização de chumbo na gasolina. Esta coluna, tem uma selectividade única para o MTBE, podendo analisá-lo em concentrações que vão de 0.5 a 5%, sendo as concentrações típicas de 5%.

C. E.N.



C1. Espectrómetro de Fluorescência de Energia Dispersiva de Raio-X

A fluorescência de raio-x é um método seguro, rápido e preciso para a determinação de elementos em amostras sólidas e líquidas. É baseada em processos físicos caracterizados pela emissão de raio-x: depois do material a analisar ser excitado com elevada energia de raio-x, a energia e a intensidade da radiação emitidas permitem a identificação e a análise quantitativa dos elementos na amostra.

Pela primeira vez, a energia polarizada de raios-x é usada para excitação de fluorescência em ligação com a detecção de energia dispersiva. Este novo método significa melhoramento nas capacidades analíticas comparativamente com os métodos convencionais.

O **Spectro X-Lab** permite análises num número elevado de elementos desde Z=9 (F) até Z=92 (U). É de simples utilização e totalmente operável por computador em ambiente Windows. Conseguem-se óptimos resultados (limites de detecção na gama dos sub-ppm) em apenas alguns segundos.



C2. Calorímetro de Combustão - C 7000 "Doppelrocken"

Como alternativa aos métodos clássicos de determinação de capacidades caloríficas, o calorímetro C 7000 "Doppelrocken" com um novo método de medição foi desenvolvido usando novas tecnologias.

* "Doppelrocken" significa que, contrariamente aos outros métodos, o componente "húmido" do interior e do exterior do vaso é omitido. A alteração rápida da temperatura no vaso de decomposição e a previsão da temperatura máxima permite tempos de medição curtos.

Os calorímetros IKA podem operar automaticamente e são de simples manuseamento, rápidos (análises em aprox. 2 min.), precisos e de elevada reprodutibilidade.



C3. Agitador Magnético com Aquecimento IKA Programável

Os novos agitadores magnéticos com aquecimento da nossa representada IKA-Alemanha, modelos Ret Digi-Visc e Ret Control Visc possuem as seguintes particularidades:

Visor com indicação digital de temperatura/ velocidade de agitação/ erros de utilização etc., auto teste, indicação da variação (%) da viscosidade, luz avisadora de aquecimento (Temp. > 50°C), memorização da temperatura máx. entre 100-300°C, temperatura e velocidade de agitação programáveis, possibilidade de ligação de termómetro, capacidade até 20 l (H₂O), interface RS232 Standard.

C4. Balanças Humidade AND - Japão

A AND possui na sua gama de balanças electrónicas para determinação de humidades, o modelo AD-4713 (topo de gama) com as seguintes aplicações:

Investigação, cerâmicas, ind. alimentar, farmacêutica, vidreira, materiais arboríferos e outras áreas com produtos não inflamáveis.



Características: Amostras entre 1 e 300 g, resolução de 0.001 g, resolução de leitura de 0.01%, temperatura (na amostra) entre 50 e 200 °C, programação da balança em minutos, auto-stop, contínuo (paragem manual) e precisão de leitura (5 min.), sistema para previsão do resultado final em 5 min. com memórias para 7 amostras, Interface RS232C e controlo remoto standard, tipo de medição: 0-100% (base húmida), 0-500% (base seca) e 0-100% (base sólida).



C5. RETSCH - AND

A Retsch, empresa certificada pela ISO 9001 tem disponível a nova versão (1.07) do software que permite a ligação deste programa com as balanças AND - Japão / outras.

Este software permite um cálculo rápido (em gráfico) das análises granulométricas realizadas. Nesta nova versão já é possível a ligação da balança/ computador/ agitador de peneiros (modelo 200 Control) com o controlo do agitador através do computador. Peça uma demonstração.

C5a. Jornal RETSCH - "The Sample"

Informamos todos os possuidores de equipamento Retsch/ Outros que a Retsch - GmbH tem em distribuição gratuita o jornal "The Sample" sobre moagem e análise granulométrica, novos modelos e outras informações úteis nesta área. Todas as universidades/ centros de investigação/ empresas interessadas podem solicitá-lo por escrito.

C6. Homogeneizadores Modelos T8 e T20 Basic

"IKA" lançou recentemente mais um modelo de homogeneizador - T8 - para trabalhar em capacidades de 0.1 ml a 50 ml, bem como dois novos modelos de hastas para homogeneização, tipos:



S8N-5G (gama de 0.1 a 5 ml) e S8N-8G (gama de 1 a 50 ml).

A juntar ao já tradicional T25, aparelho de alto rendimento, salientamos também o novo produto, Euro-Turrax T20 Basic, no programa "IKA", a preço mais económico, com velocidade fixa de 27 000 rpm e capacidade de trabalho de 25 a 3000 ml.



D. ILC

D1. Os Novos Tituladores Automáticos da Crison

A Crison lançou recentemente no mercado uma nova série de tituladores automáticos a que chamou "Compact".

A série Compact é constituída por 6 versões básicas com o mesmo nível de software, variando em hardware.

Um conjunto de cartas de memórias e acessórios específicos oferecidos como opção permitem transformar as versões básicas em tituladores dedicados para as áreas de Enologia, Análise de Águas, Indústria Alimentar, Farmacêutica, Petroquímica e outras.

D2. Anatoc da Nossa Representada SGE

Colocado recentemente no mercado pela SGE, o Anatoc é um moderno sistema criado para análise do Carbono Orgânico Total.

Utilizando a tecnologia patenteada de oxidação fotocatalítica, o Anatoc é oferecido a um custo de aquisição e de exploração bastante atractivo.

Requerendo apenas 400 mm de espaço e a convencional fonte de alimentação este equipamento é particularmente seguro dado que não necessita de linhas de gases adicionais, ozono

ou perigosos níveis de luz UV nem envolve a utilização de reagentes oxidantes. O painel de controlo incorporado permite automatizar o controlo do instrumento e a computação e memorização dos resultados. Uma impressora compatível possibilita o registo das condições e resultados das análises, identificação da amostra e data.

O Anatoc opera na gama de 0,2 a 10 000 ppm (TOC) e tem a capacidade de medir o TC e TIC. O aparelho é particularmente útil para utilização em laboratórios onde a imediata disponibilidade das concentrações de TOC podem conduzir a importantes economias em água, quer em tempo de espera quer em custos de tratamento.

D3. Lambda 18 - Topo de Gama em Espectrofotometria UV-VIS

A Perkin Elmer introduziu o Lambda 18 como topo de gama da linha de espectrofotometria. A precisão e a exactidão são os seus principais atributos, e a razão qualidade/preço é muito atractiva.

O Espectrofotómetro é de feixe duplo verdadeiro, cobre a gama 187 a 900 nm e a sua luz difusa é inferior a 0,00015% o que permite linearidades até 6 unidades de absorvância. O Espectrofotómetro é operado através do novo software UV-Winlab que lhe permite múltiplas formas de obtenção de resultados e possibilidades de cálculo e ainda lhe facilita os procedimentos de validação do aparelho.

O Lambda 18 é mais do que um instrumento, é um sistema para múltiplas aplicações com uma vasta gama de acessórios:

Suporte células móvel 6 + 6, Sistemas de amostragem, Amostrador automático, Acessório para medição da dispersão transmitida, Esferas de Integração, Acessório para medição de reflectância especular, Amostragem remota com fibras ópticas, etc.



D4. Calorimetria Diferencial de Varrimento Dinâmica (DDSC)

DDSC é a nova técnica de Análise Térmica oferecida pela Perkin Elmer como acessório do DSC 7 - o único calorímetro de varrimento que funciona pelo princípio de compensação de energia. DDSC é um acessório de DSC 7 que permite correr um programa de temperatura que consiste na repetição de passos curtos isoté-

ricos ou de varrimento. O sinal resultante (sinal dinâmico fluxo calor) é tratado para obter várias curvas de calores específicos.



D5. Autosystem XL - Novo Cromatógrafo de Gases da Perkin Elmer

A Perkin Elmer acabou de lançar um novo Cromatógrafo de gases o Modelo Autosystem XL. Este Modelo diferencia-se de todos os outros por 10 razões:

1.-O melhor amostrador automático integrado. Integrado no GC para fácil manutenção, máxima fiabilidade.

2.-Injecções com temperatura programada. O último em sistemas de injeção capilar para reduzir a discriminação.

3.-PPC-Controlo Pneumático Programado. O sistema mais completo para controlo pneumático-desde o injector ao detector.

4.-Volume injeção maior. Injecção até 50 µl por amostrador automático - 150 µl ou mais manualmente. Para aumentar a sensibilidade e reduzir a preparação da amostra.

5.-Modo Prevent. Elimina compostos indesejáveis para aumentar o rendimento de análise e reduzir as contaminações.

6.-GC/MS. O detector para identificação e quantificação isenta de interferências.

7.-Tratamento de dados com controlo total do sistema. Do Modelo 1022 ao Turbochrom, os sistemas Perkin Elmer Nelson oferecem o melhor tratamento de dados e controlo do equipamento.

8.-Headspace.

9.- Desorção térmica. Desorção automática de tubos, amostrador com canisters e on-line, utilizando um sistema de Trap que não necessita de azoto líquido.

10.-Soluções de Engenharia. Sistemas de Cromatografia desenhados para aplicações especiais.

D6. Extração Super Crítica - SFE -Modelo Applied Separations SPE-ED SFE

O SPE-ED SFE permite fazer SFE de forma simples e eficiente. O SPE-ED SFE - é rápido, e tem características que não encontra noutro sistema:

Pressão até 10 000 psi, Temperatura forno até 250°C em 6 min., Vaso de grande capacidade (até 2 litros), Sem restrictores e os seus problemas, SFE combinada com SPE, Modular- A mesma bomba pode controlar até 4 fornos.

D7. Sistem Automático SPE de Preparação de Amostras SPE-ED WIZ

O SPE-ED-WIZ é dedicado à extracção em fase sólida (SPE) e reúne as características de SPE à automatização.

As suas vantagens são :

Fácil de usar, Económico, Rápido-Processa até 30 amostras, Versátil-Até 12 solventes diferentes e 30 cartridges diferentes, Pressão positiva, Portátil, Programável-Até 30 programas, Contaminação-inerte, Interface com PC.



D10. Introdução LCQ... O Poder de MS - Performances Extraordinárias LC/MS/MS num Equipamento Compacto

Para os laboratórios interessados em análise de ultra traços por cromatografia líquida/ Espectrometria de Massa (LC/MS), o mundo mudou para melhor.

A Finnigan introduziu um sistema LC/MS ou LC/MS/MS compacto que garante mais performances e mais valor acrescentado do que nunca.

O LCQ representa um novo padrão em HPLC/MS, incorporando alta tecnologia para oferecer elevada sensibilidade, varrimento total do espectro. E a selectividade de MS/MS ou MSⁿ!



D8. Spectrum 2000 FTR

O Spectrum 2000 é uma inovação em Espectroscopia Atómica. Garante uma melhoria significativa na rapidez de análise, facilidade de validação do FTIR de acordo com as GLP.

As novas características ópticas e de amostragem significam melhores performances e resultados mais rápidos, enquanto as melhorias no software facilitam a vida ao utilizador.

O Spectrum 2000 é o espectrómetro de FTIR mais flexível e versátil. Uma gama muito vasta de opções e acessórios estão disponíveis.



D9. Lâmpadas Cátodo Oco e Deutério

A Cathodeon, com mais de 50 anos de experiência em tecnologia de electrónica e de vácuo/gás, é o líder europeu na fabricação de Lâmpadas Cátodo Oco e Deutério.

As Lâmpadas Cathodeon são utilizadas pela maioria dos fabricantes de equipamentos de espectrofotometria de Absorção Atómica, como marca própria.

O programa da Cathodeon inclui lâmpadas para 70 elementos simples e muitas combinações múltiplas, bem como lâmpadas com dimensões Standard (37 mm). Lâmpadas para equipamento Perkin Elmer (50 mm). Lâmpadas com efeito S/H. e lâmpadas codificadas para equipamento Varian. As lâmpadas têm uma garantia de 2 anos ou 5000 mA.h.

E. LABNORMA



Julabo

E1. Novas Séries com Microprocessador

As novas séries de termostatos e banhos circuladores JULABO provam ter sido concebidas a pensar no utilizador e no mais amplo domínio de aplicações, na maior precisão, segurança e ocupação com o meio ambiente. A escolha prevê 10 diferentes modelos de termostato controlando temperaturas entre -90°C e + 400°C e uma inumerável linha de tinas de diferentes capacidades para objectos e amostras de todas as dimensões. Recentemente certificada segundo ISO 9001, mantém os níveis tecnológicos de sempre, de conformidade com IEC 1010-1 e EN 50081/50083.

E2. Novos Fotómetros de Análise de Águas 'ISIS 6000' e 'ISIS 9000'

A DR.LANGE deu mais um passo na constante evolução tec-



DR LANGE

nológica dos seus aparelhos ao integrar nos novos fotómetros 'ISIS 6000' e 'ISIS 9000' um sistema inovador de Sensores Multidiódo ('MDA'- Multidiode Array).

Com um espectro de 10 comprimentos de onda, que compensa a turvação e cor da amostra, evitando processos de filtração e outras preocupações na sua preparação, ou prováveis erros de leitura.

O sistema permite manter aberto o compartimento da cuvete. O modelo 'ISIS 9000' possui ainda leitor de código de barras ('IBR') que identifica a análise, confirma a calibração e a gama de medida.

Ao mesmo tempo que se dá a rotação da cuvete, o aparelho faz 10 leituras em todos os pontos da amostra, otimizando o método de análise, já que integra na leitura final os resultados obtidos.

A 'E-PROM' aparece em cassette, montada em módulo independente do aparelho.

Todos os aparelhos DR.LANGE vêm acompanhados de Certificados de Conformidade DIN 55350, ISO9001 e GLP.



VibraCell

E3. Série VCX

Tradicionalmente mais utilizada na área da Biologia para o rompimento de células ou, de modo geral, como eficaz processo de lavagem, a energia ultrasónica vem alargando os seus campos de aplicação na área da Química, em vista à mais rápida e eficaz preparação (desintegração, homogeneização, desgasificação, atomização) de amostras para análise.

A firma SONICS & MATERIALS, fabricante dos Desintegradores ultrasónicos "VIBRACELL", lançou a nova série VCX, com 400 e 600 W de potência, podendo processar amostras a partir dos 250 l, com controlador de temperatura de 1°C a 100°C incor-

porado, relógio temporizador de 1 segundo a 10 horas, pulsador de ciclo e regulação de amplitude das vibrações.

O funcionamento do sonificador e o controlo dos parâmetros é gerido por microprocessador, com memória disponível para 10 programas e o mostrador digital proporciona ao operador o acompanhamento de processo, tudo com vista a permitir o maior controlo sobre a emissão ultrasónica, o trabalho sem sobreaquecimento e, se necessário, a decomposição selectiva de produtos ou componentes mais ou menos delicados.



E4. Sistema Modular de Vácuo MVS

Recordamo-nos de, ao longo destes anos, se nos dirigirem clientes perguntando se 'havia forma de criar mais que um posto de vácuo a partir de uma única bomba'.

A resposta era sim; podem controlar-se 2 postos com uma única bomba especial de duas entradas, cujo custo é cerca de 400 contos.

A resposta agora lançada pela VACUUBRAND é um Ovo de Colombo além de ser extremamente barata.

O sistema 'MVS' é modular e, com uma única bomba, permite montar uma linha de vácuo de vários postos para operação individual ou simultânea. Construído em materiais resistentes a produtos corrosivos, o 'MVS' vem equipado com válvula anti-retorno para evitar interferências ou contaminações cruzadas entre os diversos postos, podendo em opção, incorporar ainda válvula solenóide em Teflon e válvula manual de controlo de vácuo.

F. MERCK PORTUGUESA



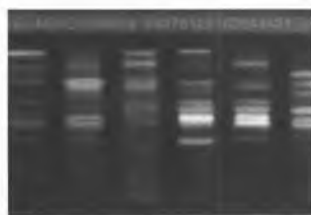
F1. Detector de Fluorescência Programável LaChrom L-7480

O novo detector de Fluorescência Programável da linha LaChrom é:

-Selectivo- Os comprimentos de onda de excitação e emissão podem ser modificados automaticamente durante a análise (200-850 nm). Uma função programável de auto-zero evita que haja alteração da linha de base durante a mudança.

-Extremamente sensível- nível de ruído superior a 200 para a banda de Raman da água. Uma lâmpada de Xenon de elevada eficiência permite um elevado rendimento. Todo o ozono gerado é destruído no compartimento da lâmpada.

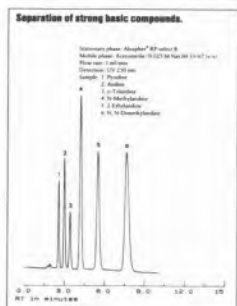
- Possui comunicação D-line que assegura uma óptima transferência de informação entre os módulos LaChrom bem como o controlo através do HPLC System Manager Software. Pode também ser utilizado com equipamentos de outra linha, visto ter também saída analógica.



tados de TLC é agora facilitada, não importa qual o método que utiliza (fotografia, documentação em vídeo, etc). Este código fornece identificação fácil e permanente, poupa tempo e evita a possibilidade de troca das placas que poderia ocorrer durante a rotulagem manual.

Tem todas as informações necessárias para trabalhar de acordo com GMP/GLP:

- Nome do fornecedor
- Número do artigo
- Número de lote
- Número individual de cada placa



F2. Nova fase estacionária para HPLC com Aluspher RP-Select B

Aluspher RP-select B é uma nova fase estacionária para HPLC à base de Alumina, com elevada resolução e estabilidade química. A superfície da Alumina foi revestida com Polibutadieno.

A resultante Aluspher RP-select B é estável na gama de pH de 2 a 12.

É possível separar com a Aluspher RP-select B compostos extremamente básicos sem "tailing", utilizando eluentes alcalinos.

A Aluspher RP-select B existe sob a forma de cartucho LiChro-CART em dimensões de 125-4mm e 250-4mm, podendo ser acoplada a um sistema de Manu-CART.

F3. Placas HPTLC 20X10 Silicagel 60 F254 art. 5613 com Código de Identificação para GLP

Para auxiliar na implementação das normas de Laboratório (GLP/DIN ISO), a Merck introduziu placas de HPTLC Silicagel 60 com um código de identificação gravado a laser.

A documentação dos seus resul-



F4. Termoreactor TR 300 - Decomposição de Amostras em Segurança

Com o termoreactor TR 300 a manipulação das amostras a digérer tornou-se mais segura. O suporte "Quick-Fill cell rack" além de permitir a colocação de 12 amostras em simultâneo no TR 300, possui uma cobertura que isola todas as partes abertas de tal modo que não existe perigo de queimaduras por contacto.

A tampa de segurança fornece uma protecção adicional no caso de ocorrer vazamento accidental dos tubos durante a digestão. Pode escolher como temperaturas de trabalho 100°C ou 148°C sendo estas alcançadas após 10 a 15'. O timer incorporado permite marcar o tempo de reacção até 120' e possui um mecanismo para desligar automaticamente.



F5. RQflex - O Laboratório de Bolso

O sistema RQflex da Merck permite a determinação quantitativa dos seguintes parâmetros: Amónio, Ác. Ascórbico, Ác.

Peracético, Chumbo, Cromatos, Cobalto, Cobre, Ferro, Formaldeído, Fosfatos, Manganésio, Molibdénio, Níquel, Nitratos, Nitritos, Peróxidos, pH e Sulfitos.

Devido ao largo espectro de aplicações, pode transformar o RQflex no seu auxiliar de laboratório como screening de métodos instrumentais complexos.

G. SOQUÍMICA

G1. Soquilab

Soquilab - Laboratório Metrológico e de Ensaio, dedicado ao apoio a laboratórios de análises químicas, é acreditado pelo IPQ de acordo com a norma NP EN 45001 desde Setembro de 1993. O seu âmbito, na área da **calibração**, abrange os seguintes grupos de equipamentos: Equipamentos de pesagem, Espectrofotómetros (UV-VIS e de Absorção Atómica), Tituladores, Buretas Automáticas, Medidores de pH e de Condutividade.

O seu âmbito, na área de **ensaios de características**, abrange os seguintes grupos de equipamento: Espectrofotómetros (UV-VIS, AA e Infravermelhos), pH's e Conductivímetros.



G2. Heidolph Electro

Agitadores de Hélice
Agitadores Magnéticos
Agitadores Orbitais
Placas de Aquecimento
Evaporadores Rotativos

G3. Strohleim

Tecnologia para Laboratório, medida e meio ambiente:

- Analisadores para TOC, TIC e TC;
- Analisadores para EOX, POX, AOX e AOS;
- Amostradores de Poeiras;
- Instrumentação para Análise em Sólidos de: C, S, N, H₂ e O₂;
- Aparelhos para Medir a Área Específica e Porosidade de Sólidos.

G4. Thermo Environmental Instruments

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

- Analisadores para Ar Ambiente e Gases de Emissão;



- Oxidos de Azoto (NOX);
- Dióxido de Enxofre (SO₂);
- Monóxido de Carbono (CO);
- Dióxido de Carbono (CO₂);
- Ozono (O₃);
- Gás Sulfídrico (H₂S);
- Amónia;
- Sistemas Combinados

G5. Novos Viscosímetros Cone/ Plate Série CAP da "BROOKFIELD"

Viscosímetros originalmente desenhados para altos shear-rate com especial aplicação em tintas e revestimentos pois simulam o comportamento do material quando é aplicado (com rolo, trincha ou spray).

H. UNICAM



H1. Espectrofotómetro de Absorção Atómica - SOLAAR 939

O "SOLAAR 939 QX" é um sistema de alta performance que incorpora correcção de ruído de fundo por efeito ZEEMAN e ainda correcção por Lâmpada de Deutério, combinado ou não.

O efeito ZEEMAN apresenta algumas vantagens como: correcção na região visível, interferências espectrais, assim como alguma desvantagem quanto à sensibilidade baixa, etc.

A correcção com Lâmpada de Deutério, apresenta vantagens como: maior sensibilidade e desvantagens como não correcção de interferências espectrais, etc.

Na verdade ambas as correcções de fundo se completam, e é possível escolher aquela que mais se adapta à amostra.

O novo Autosampler FS 90 PLUS, incorpora inteligência artificial, para diluição automática de amostras fora da gama analítica, acertando-a à mais apropriada.

O sistema pode ainda realizar um agregado de até 6 modificações de matriz e diluição automática de padrões e amostras.

Todo o controlo é feito via software em ambiente Windows, estruturado para o ambiente de Boas Práticas de Laboratório.



H2. Espectrofotometria UV-VIS Validator - Validação de Espectrofotômetros UV-VIS

A UNICAM-Sistemas Analíticos, Lda., introduz o pacote "VALIDATOR" um pacote completo destinado a assistir aos laboratórios que trabalham em ambientes como a Certificação, Acreditação e Boas Práticas de Laboratório.

Incorpora o modelo de Qualificação de Sistemas, um dos padrões usados pela F.D.A. para Validação de Sistemas Analíticos.

A Validação é assistida na Instalação, Operação e Performance com os respectivos processos totalmente documentados.

O pacote incorpora uma unidade de verificação e validação da performance, com filtros certificados para testar o sistema automaticamente. O "Log Book" do sistema indica a informação necessária referente à história do mesmo.

O Software é validado mediante um processo completamente documentado, dentro do ambiente ISO 9001 e encontra-se disponível para o cliente.

H3. Absorção Atômica "GFTV traz o Multimédia aos Utilizadores de Câmara de Grafite"

O GFTV (GRAPHITE FURNACE TELEVISION) apresenta um VIDEO relativo a espectrofotometria de absorção atômica e ao poder das aplicações multimédia. O GFTV cria uma imagem de alta definição no ecrã do computador, para poder visualizar com facilidade os acontecimentos dentro do tubo de grafite. Agora é possível ver a injeção da amostra, a secagem, pirólise e todo o ciclo da câmara de grafite para ter a certeza que as condições óptimas de análise são usadas. Isto reflecte-se directamente na maior qualidade dos resultados analíticos.

H4. Filtros Calibrados e Certificados para Espectrofotometria UV-VIS

A UNICAM oferece filtros calibrados com Certificado de Calibração.

Os filtros são fornecidos separadamente ou em unidades de calibração automatizadas, sendo estas últimas aplicadas aos Espectrofotômetros da Unicam da linha UV2, UV3, UV4.



H5. Novo Aparelho de Absorção Atômica para Análise de Águas da Unicam

Os novos modelos da linha 939qz apresentam três diferentes modos de correcção do ruído de fundo para a câmara de grafite:

Eleito Zeeman, lâmpada super modulada de deutério, e combinados.

O novo Autosampler permite a análise em sequência de até 120 amostras e o agregado de 5 modificadores de matriz diferentes. Com o sistema LOGIC introduzimos a inteligência artificial, com reconhecimento da posição de injeção dentro do tubo de grafite, cálculo automático da diluição de amostras fora da curva calibração, etc.

Com a exclusiva Câmara de vídeo introduzimos a perfeita ferramenta para o desenvolvimento de métodos e monitorização da gota dentro do tubo de grafite.

Os tubos de grafite ELC (SUPER REVESTIDOS) têm uma duração garantida no mínimo quatro vezes superior à duração de qualquer tubo de grafite revestido.

Os sistemas de chama incorporam uma série de novidades na introdução da amostra, com a câmara totalmente inerte para todo o tipo de solventes, queimador universal para todo tipo de chama construído em liga de Nióbio.

Solicite uma demonstração sem compromisso ou catálogos.

H6. Novo Titulador Automático Orion 950 Ross FastQC

Para automatizar rotinas de titulação ORION oferece o novo modelo 950 ROSS com a tecnologia patenteada ROSS a um preço muito acessível. Com possibilidade de efectuar as mais simples titulações ácido base ou as mais complicadas complexometrias de múltiplo

ponto final. Os resultados são impressos na impressora incorporada com um relatório completo do método utilizado.

Os reagentes são mudados facilmente de garrafa mediante um sistema rápido e simples minimizando purgas e contaminações. O agitador incorporado elimina necessidade de sistemas de agitação e placas. É possível ainda a calibração gravimétrica do medidor de volume para laboratórios em regimes de Acreditação, BPL, ISO 9000; etc.

Solicite uma demonstração sem compromisso ou catálogos.

H7. Sistemas de Titulação de Água por Karl Fischer da Orion

Os novos modelos da ORION de titulação de água pelo método Karl Fischer existem numa variedade de modelos e opções :

-Tituladores coulométricos de 1ppm água a 100%, a uma velocidade de 20mg de água por minuto, sistema selado e anti humidade, indicador de vida do ânodo e cátodo, impressora incorporada, correcção de brancos automática.

-Tituladores coulométricos especiais para baixo conteúdo de água com características semelhantes ao anterior.

-Tituladores volumétricos para 10ppm 100% de água com dispensador automático de bomba peristáltica que minimiza a contaminação cruzada.

-Titulador para amostras sólidas TURBO2 com triturador de amostra incorporado para eliminar a preparação de amostra. A amostra é incorporada no vaso de titulação directamente e lida mediante Karl Fischer volumétrico.

Solicite uma demonstração sem compromisso ou catálogos.

H8. Nova Tecnologia para Aparelhos de pH Sistemas de Ultracompensação de Temperatura PerpHect da Orion

Os novos aparelhos de pH da ORION apresentam um novo sistema de compensação de temperatura sem necessidade de sondas adicionais. O eléctrodo convencional oferece compensação de temperatura, mas a compensação avançada é oferecida pelo sistema PerpHect integrada no eléctrodo. Com os eléctrodos PerpHect ROSS da ORION é ainda possível a ultra compensação de temperatura com o novo sistema da tecnologia digital LogR patenteada, e a semicélula original.

Os modelos 310, 330, 370 da

ORION são de simples uso, com a calibração e reconhecimento automático do tampão, e teclado resistente ao trabalho do laboratório.



H9. Novo Sistema de Soluções Tampão para Calibração de pH Certificadas da Orion

A ORION apresenta um sistema de soluções tampão certificadas com rastreabilidade NIST. As soluções são fornecidas em doses individuais seladas e descartáveis evitando assim a contaminação do tampão. Cada saqueta contém a quantidade necessária de reagente para uma calibração do aparelho de pH sem necessidade de transferência ou preparação da amostra. Peça catálogo grátis da ORION 1995 para estas e outras novidades.



H10. Módulo para síntese orgânica por Micro-ondas Milestone - Lavis 1000 Basic

As micro ondas superaquecem os solventes orgânicos e produzem temperaturas maiores que o ponto de ebulição. Isto tem o efeito de acelerar muitas das reacções e um rendimento bastante mais elevado que com o aquecimento tradicional. Milestone oferece esta tecnologia totalmente nova aos utilizadores na área de investigação e síntese orgânica com o modelo LAVIS 1000 BASIC. Sendo o sistema modular há possibilidade de agregar rotores para secagem e concentração de amostras. Solicite uma demonstração sem compromisso ou catálogos.

H11. Determinação de Humidade e Secador por Micro-ondas Milestone - Lavis 1000

O sistema modular da Milestone permite, rapidamente e com desvios padrão da ordem de 0,2%, determinar a humidade da sua amostra. Mesmo com amostras difíceis como queijo, leite, ketchup, ali-





mentos em geral, cacau em pó, folhas e vegetais os resultados são excelentes devido à tecnologia de suportes aquecidos por micro-ondas, e a circulação forçada de ar ou gás inerte no vaso-amostra. O tempo médio de secagem é de 15 minutos muito pouco quando comparado com as várias horas envolvidas nos processos convencionais.

E ainda para lamas ou águas, o sistema pode ser usado para evaporar a água do mesmo, determinar o resíduo sólido e ficar pronto para a digestão seguinte. Se quiser pode concentrar a amostra ou recuperar o solvente orgânico de extração sem necessidade de transferir a amostra dos vials do cromatógrafo.

H12. Hidrólise de Proteínas em 30 minutos Possível com Milestone

Para a análise de aminoácidos é necessária uma hidrólise prévia das proteínas de diversas fontes. Milestone oferece uma solução simples mediante tecnologia de microondas. O processo completo dura entre 10 e 45 minutos, bastante inferior aos tempos convencionais de análise (24 a 72 hs!).

Todas as amostras são hidrolisadas em iguais condições e a temperatura idêntica, com controlo e leitura da mesma garantindo excelente exactidão de resultados. Ainda, os vials do HPLC podem ser usados como vasos evitando a transferência de amostra com excelentes níveis de recuperação.

A incorporação de gases inertes permite processos anaeróbicos e evita a oxidação das amostras. Solicite uma demonstração sem compromisso ou catálogos.



H13. Nova Unidade de Destilação Milestone para Produção de Ácidos Ultrapuros

O laboratório de análise precisa de ácidos ultrapuros para análise

de elementos traço ou ultratraços. O método de sub ebulição (sub boiling) é o melhor método para produzir reagentes de elevada pureza.

Agora pode produzi-los você com a unidade de destilação de ácidos ultrapuros subPUR ou duoPUR da Milestone.



H14. O Novo Digestor de Micro-ondas Milestones a 110 bar de Pressão

Uma verdadeira revolução no laboratório que reduz o tempo de preparação das amostras de horas para minutos!

A digestão da amostra é feita em vasos que suportam pressões elevadas de 110 bar, melhorando a digestão e a garantia do processo.

Os vasos de teflon TFM apresentam níveis de branco muito baixos, bem melhores que os de teflon PFM também disponíveis. A segurança e robustez do sistema é muito importante e por isso o exaustor é externo ao sistema, e a electrónica está totalmente isolada dos possíveis vapores corrosivos provenientes da digestão. A câmara está ainda isolada com uma camada de teflon aplicado a alta temperatura. O seu investimento não fica limitado, porque com uma simples mudança de rotor e o seu sistema converte-se num secador de amostras, ou num hidrolisador de proteínas, ou numa estufa para determinar humidade em sólidos e semi-sólidos.

Solicite uma demonstração sem compromisso ou catálogos.



H15. Muflas para Determinação de Cinzas por Micro-ondas da Milestone

A calcinação de amostras é um processo de rotina nas amostras do laboratório. Milestone desenvolveu um novo produto capaz de reduzir o tempo de trabalho

de horas para minutos. Com tecnologia de micro-ondas e controlo de temperatura atingem-se temperaturas elevadas num curto espaço de tempo.

Uma corrente de ar circula na mufla de maneira a aumentar a efectividade do processo de calcinação. Um potente sistema de exaustão permite a eliminação de odores e vapores tóxicos melhorando o ambiente do laboratório.

O módulo operacional para pirólise sulfúrica, processo comum na indústria farmacêutica, recolhe os vapores tóxicos produzidos neste processo para segurança dos operadores e para um ambiente de laboratório mais limpo.

I. ZETATECH

11. Novas Colunas Capilares Ohio Valley

Ohio Valley (Marietta, EUA) recentemente alargou a sua gama de colunas capilares com o lançamento das fases OV-20 e OV-1301. A coluna OV-20, cuja composição da fase estacionária é de 20% fenil - 80% dimetilsilicone, é especialmente indicada para a separação de aromáticos e compostos orgânicos voláteis, sendo recomendada para análise de bebidas alcoólicas, constituindo uma substituição directa das colunas Perkin-Elmer PE-7, Quadrex 007-7, Restek Rtx-20 e Supelco SPB-20 e VOCOL. Por sua vez, a coluna OV-1301 (6% cianopropilfenil-94% dimetilsilicone), é indicada para a separação de alcoóis, Aroclors, compostos orgânicos voláteis, compostos oxigenados, pesticidas e princípios activos na indústria farmacêutica, sendo substituição directa das colunas J&W DB-624 e DB-1301, Hewlett-Packard HP-1301, Quadrex 007-502 e 007-1301, Restek MXT-624, Rtx-624 e Rtx-1301. Ambas são fornecidas em capilares de 0.25, 0.32 e 0.53 mm ID e em comprimentos de 15, 30 e 60 m, sendo as espessuras de filme disponíveis de 0.25, 0.50, 1.0, 1.5 e 3.0 m.

12. Novos Kits de Cromatografia OV

A Ohio Valley (Marietta, EUA) lançou recentemente três novos kits: O "OV GC Hook-Up Kit", o "OV Guard-Column Kit" e o "OV Capillary Maintenance Kit".

O "OV GC Hook-Up Kit" destina-se ao utilizador que necessita de instalar um novo GC no seu laboratório, mudar a localização de um GC já existente ou

apenas substituir preventivamente a canalização de gás, contendo todos os acessórios (tubos, conexões, cones e contra-cones, etc.) e ferramentas para levar a cabo a ligação de garrafas ou geradores de gás a um GC. O "OV Guard-Column Kit" destina-se a aumentar a vida útil das colunas capilares, permitindo um maior número de injeções antes que os resíduos de amostra degradem as colunas e evitando a duplicação de picos em injeção em "splitless", incluindo para tal 5m de tubo de sílica desactivada, 5 conexões para colunas capilares e um acessório para corte de colunas capilares, estando disponível em 0.25, 0.32, e 0.53mm ID. Por último, o "OV Capillary Maintenance Kit" destina-se a suprir o utilizador de colunas capilares de todos os acessórios para a instalação e manutenção de colunas capilares, bem como acessórios para a limpeza de injectores e detectores.

13. Novas Colunas Techopak da HPLC Technology

Está farto de comprar colunas Porasil e Bondapak a "peso de ouro"? Gostaria de poder adquirir colunas com as mesmas características físico-químicas (mesmos tempos de retenção, mesmos coeficientes de partilha/ adsorção, mesma durabilidade e vida útil, etc.) que aprecia a 1/3 do custo? Seguramente que a sua resposta a ambas as questões é afirmativa! Por esta razão, a HPLC Technology (Macclesfield, Inglaterra) desenvolveu o enchimento Techopak. O enchimento Techopak é um perfeito "clone" dos enchimentos Porasil e Bondapak, sendo, tal como estes, um enchimento de partículas irregulares de 10 m e igualmente disponível com grupos funcionais Sílica, C18, CN, NH₂ e Phenyl, nas dimensões "habituais" de 3,9 x 150mm, 3,9 x 300mm e 7,8 x 300mm, bem como nas menos "habituais" dimensões de 3,9 x 250mm e 4,6 x 250mm.

As colunas Techopak apresentam ainda vantagens adicionais: uma eficiência de separação superior (mais de 25 000 pratos teóricos/m), uma mais vasta selecção de dimensões, um preço módico (cerca de 1/3 do custo de uma coluna Porasil e Bondapak original) e um inovador serviço de "repacking", que consiste na devolução de uma coluna existente e a sua substituição por uma coluna "repacked", a uma fracção do preço de uma coluna nova, com a mesma garantia de qualidade. (Nota: Porasil e Bondapak são marcas registadas da Waters Associates).

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

DIAS DE SOUSA, Lda

Praceta Aníbal Faustino,
Lote 15, r/c,
Quinta de Piedade- 2625 Póvoa de
Sta. Iria
Tel. (01) 959 23 16
Fax (01) 959 08 13

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

- A.1
- A.2
- A.3
- A.4
- A.5
- A.6
- A.7
- A.8

ELNOR
Equipamentos Técnicos
e de Laboratório, S.A.

Rua de Camões, 835
4000 Porto
Tels. (02)5502505 ou (01)805445

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

- B.1
- B.2
- B.3
- B.4
- B.5
- B.6
- B.7
- B.8

**EN - Equipamentos
de Análise e Ensaio, Lda.**

Rua do Real, 1210-A/B - Moreira
Guarda - 4470 MAIA
Tels. (02) 948 69 05
Fax (02) 948 61 32

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

- C.1
- C.2
- C.3
- C.4
- C.5
- C.6

ILC
Instrumentos de Laboratório
e Científicos, Lda.

Rua Dr. Álvaro de Castro, 77
1600 Lisboa
Tel. (01)7962172
Fax (01)7937035

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

- D.1
- D.2
- D.3
- D.4
- D.5
- D.6
- D.7
- D.8
- D.9
- D.10

LABNORMA
Equipamento de Controlo
de Qualidade e Investigação, Lda.

Rua Infancia, 16 - 41-2º
1250 LISBOA
Tel. (01) 3840126/7
Fax (01) 3856262

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

- E.1
- E.2
- E.3
- E.4

MERCK Portuguesa, Lda.

Rua Alfredo da Silva, 3C, 4º
1300 Lisboa
Tel. (01)3621434
Fax (01)3621827

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

- F.1
- F.2
- F.3
- F.4
- F.5

SOQUÍMICA

Soc. de Representações
de Química, Lda.
Rua Coronel Santos Pedroso, 15
1500 LISBOA
Tel. (01)716 51 60
Fax (01)716 51 69

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

- G.1
- G.2
- G.3
- G.4
- G.5

UNICAM
Sistemas Analíticos

Rua Gonçalves Crespo, 22-A
2795 LINDA-A-VELHA
Tel. (01) 414 24 80
Fax (01) 414 20 06

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

- H. 1
- H. 2
- H. 3
- H. 4
- H. 5
- H. 6
- H. 7
- H. 8
- H. 9
- H.10
- H.11
- H.12
- H.13
- H.14
- H.15

ZETATECH
Consultoria Científica, Lda.

Urbanização de Santo André, 8 - 7ºB
2675 PÓVOA DE SANTO ADRIÃO
Telf. (01) 9886100
Fax (01) 9890435

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

- I.1
- I.2
- I.3

QUESTIONAIRE SUR L'UTILISATION DES PRODUITS CHIMIAUX

Nome _____

Morada _____

Telefone _____
Fax _____

Nome _____

Morada _____

Telefone _____
Fax _____

Nome _____

Morada _____

Telefone _____
Fax _____

Nome _____

Morada _____

Telefone _____
Fax _____

Nome _____

Morada _____

Telefone _____
Fax _____

Nome _____

Morada _____

Telefone _____
Fax _____

Nome _____

Morada _____

Telefone _____
Fax _____

Nome _____

Morada _____

Telefone _____
Fax _____

Nome _____

Morada _____

Telefone _____
Fax _____

O Resmungar de um Professor Esgotado*

Sou professor de química numa das principais universidades americanas há mais de vinte e cinco anos e estou cansado. Quero dizer com isto que o quociente entre o nível de satisfação que recebo e o tempo e o esforço que invisto nos meus alunos já se deteriorou a tal ponto, que simplesmente já não sinto gozo nenhum naquilo que estou a fazer.

Tenho a impressão que existem cada vez menos alunos que sabem o que é ter curiosidade e que esta carência os impede de aceitar as inconveniências associadas à aprendizagem. Cada vez menos alunos têm perseverância para continuar um projecto de investigação quando este não dá frutos.

Acabei de corrigir os exames do meu curso de análise quantitativa e uma das perguntas - "prenda" da primeira página questionava se uma solução de acetato de sódio em água seria ácida, básica ou neutra. Sete em quatorze alunos responderam que seria ácida ou neutra e defenderam as suas respostas das formas mais bizarras. Das suas justificações tornou-se claro que eles nem sequer tinham aprendido quais eram as principais espécies existentes em tal solução. Durante o curso discutimos o uso de indicadores químicos; a cada aluno foi pedido para calcular o pH no ponto de equivalência duma titulação de amónia com ácido clorídrico de forma a escolher um indicador apropriado. Mais ainda, fizemos na aula vários problemas de soluções de ácidos fracos e bases fracas, como também falámos especificamente de hidrólise e disse-lhes para se lembrarem que a regra básica era um ácido forte com uma base fraca produzir sempre uma solução ácida, ou seja, o componente mais forte predomina. E isto tudo veio na sequência da introdução do fenómeno de hidrólise e das suas implicações para o cálculo do pH no seu curso de química geral!

Depois de muita reflexão sobre tudo isto ainda não me conseguí convencer que tais alunos, que ainda não conseguiram absorver conceitos básicos depois de tanta repetição, possam ter interesse algum na química.

Seria simpático se os alunos das minhas aulas de química de cursos não-científicos tivessem algum interesse pela matéria, embora consiga aceitar que não o tenham. Porém, finalistas e alunos do terceiro ano de química quero sim que

tenham interesse em química! Quero que os alunos da análise quantitativa sintam alguma satisfação ao conseguirem calcular o pH duma solução. Quero também que os alunos de química geral tenham curiosidade sobre o funcionamento das coisas e que mostrem disponibilidade e se esforcem para descobrir coisas por eles mesmos. Como a inteligência humana é capaz de muito mais do que o actual sistema educacional americano exige, não consigo aceitar mais o estado das coisas.

Para o curso de Química Geral destinado aos alunos avançados, utilizo um texto para laboratórios que já não é editado, escrito por professores da universidade *Oberlin College* (a quem agradeço a permissão de utilizá-lo) porque o nível dos textos actualmente disponíveis é demasiadamente elementar. (A minha procura de um texto para laboratório que motivasse os alunos revelou-me que outros departamentos escrevem os seus próprios manuais de laboratórios pelos mesmos motivos). Para o meu curso de análise quantitativa, utilizo o livro de R. W. Ramette (também já fora de impressão e com igual reconhecimento da gentileza de me dar autorização de o utilizar) pois não há nada no mercado que lhe seja comparável no que diz respeito ao tratamento de coeficientes de actividade, mas igualmente na sua competência de apresentação da matéria em geral.

Porque será que os textos adequados para os alunos mais interessados e motivados para o estudo da química deixam de ser publicados? A resposta óbvia é que o mercado para tais textos é demasiadamente pequeno.

Nunca senti a mínima obrigação de tentar estimular o interesse dos alunos para a química. Se tiverem interesse, farei tudo o que puder para os ajudar a atingir os seus objectivos. Se não tiverem, porque hão-de dizer que o têm? Porque não escolher outro curso? Porque é que passam mais tempo a explicar-me a importância da obtenção de uma nota positiva, do que o que passam a estudar e a aprender a matéria e na resolução de problemas?

Será possível que as nossas universidades se enchem de alunos a fazer cursos que não lhes interessam? De acordo com a minha experiência, isto está a acontecer no campo da química. Faço tudo para os convencer que estari-

am certamente mais contentes a fazer outra coisa e que a transferência para outro curso não significa que tivessem fracassado. Os meus conselhos são tão eficazes quanto as minhas aulas. Eles não me ouvem. Parecem ver a química somente como uma forma de ganhar a vida e os cursos como um ritual de passagem que nada tem a ver com o processo de aprendizagem. A mesma mentalidade baseia-se na ideia que pagar propinas e assistir às aulas com um mínimo de regularidade lhes garantirá uma nota positiva. Alguns têm abandonado esta ideia depois de chumbar, para logo de seguida substituí-la pela certeza de que chumbar duas vezes seria uma injustiça perante a qual o professor deveria responder em tribunal.

Para além da sua incapacidade em assimilar conceitos fundamentais de química, há outras evidências que comprovam a minha constatação de que a maioria dos meus alunos não se interessam pela disciplina: a alegria com que vendem os seus textos de química depois de terminarem a cadeira. Já lá vão os tempos em que eu ainda tentava apaziguar a minha consciência ao adoptar um texto caríssimo de química - física para o laboratório, convencido que ele representava um acréscimo valioso à biblioteca do aluno. No entanto, descobri recentemente que esta ideia era uma simples ilusão romântica, pelo que presentemente utilizo um livro de texto menos exaustivo, com capa em papel e muito menos dispendioso. Desta forma os alunos perdem menos dinheiro ao vendê-lo.

Penso que uma grande parte do problema que aqui descrevo surge de uma mentalidade educativa que os alunos viveram antes de chegar à universidade. O jornal diário local trouxe recentemente uma reportagem acerca da polémica demissão de uma professora de matemática do secundário da costa Leste que foi demitida porque demasiados estudantes reprovaram. O director da escola respondeu ao argumento da senhora de que os alunos com negativas não tinham aprendido as matérias requeridas, dizendo que o objectivo principal do ensino secundário era o de promover a auto-estima dos alunos. Apesar de se ter gerado um processo em tribunal, com o apoio de antigos alunos chumbados a declararem que mereceram a reprovação, a professora foi mesmo despedida. Segun-

do a reportagem, ela trabalha actualmente como empregada de restaurante na terra onde outrora leccionava matemática.

Encontro-me seriamente preocupado com o facto de o ponto de vista expresso pelo director não representar uma opinião minoritária no sistema educacional deste país. Um dos alunos que perdeu "o comboio da hidrólise" na minha aula de analítica baseia a sua escolha de curso num trabalho de liceu a respeito do meio ambiente. Frequentou um liceu especial para alunos altamente bem preparados e tenho a total certeza de que o seu professor foi entusiástico e bem intencionado. O jovem está plenamente convencido que é um cientista em potencial e sente o seu ego aumentado, de tal forma que o nosso director da escola da costa Leste indicá-lo-ia orgulhosamente como um exemplo do tipo de aluno que as nossas escolas deveriam estar a produzir. No entanto, este aluno nunca aprendeu como estudar e, com base no seu resultado do exame de analítica, absorveu pouquíssimos

dos conceitos a respeito de soluções aquosas. Penso que ele está genuinamente confundido com os seus fracos resultados, mas culpabiliza-me mais a mim que a si próprio.

A obrigação de lidar com alunos mal preparados para o necessário raciocínio quantitativo e conceitual que está associado à química e que não mostram sinais de estar interessados na disciplina, é uma experiência verdadeiramente deprimente. Leccionar ao nível superior foi uma opção própria, no entanto aquilo que ando a fazer nada tem a ver com a minha imagem do que deveria ser. Além do mais, considerando que os directores da minha universidade se assemelham mais a gestores de negócios do que a académicos, pouco se pode esperar relativamente a alguma melhoria no futuro próximo. Há alguns anos um colega do departamento de biologia deixou a universidade optando por um posto fora do âmbito académico, queixando-se da direcção para que o então sistema de ensino superior caminhava, com a substituição de

académicos por gestores com MBA's na administração do ensino superior, e a consequente transferência do poder de decisão sobre assuntos com sérias repercussões para a capacidade dos professores em exercer as suas responsabilidades.

O meu colega tinha toda a razão e as coisas têm piorado desde então.

As nossas universidades estão-se a encher de estudantes que têm uma ideia errada acerca das razões pelas quais lá estão, e as suas opiniões têm sido apoiadas por administradores que os veem mais como activos de um balanço comercial do que como seres pensantes.

Chegou-se ao ponto em que demasiados alunos não assumem qualquer tipo de responsabilidade, e em que um número exagerado de "educadores" profissionais dispendem demasiado tempo a analisar, a documentar, e a reestruturar e ...

Como dizem os meus alunos quando a campanha toca "já me vou"...

* Autor Anónimo

S O F T CIÊNCIAS

Acção Comum das:

- Sociedade Portuguesa de Física
- Sociedade Portuguesa de Química
- Sociedade Portuguesa de Matemática

Para a produção de software educativo

1. GALILEO
2. JOGOS QUÍMICOS
3. KEPLER
4. LECHAT
5. ÓPTICA
6. FQ-FOLHA DE CÁLCULO
7. ENERGIA
8. FRACTAIS
9. MILLIKAN
10. RELATIVO

Uma viagem espacial
Jogo das Substâncias e Adivinhas
O céu na nossa mão
Simulações em equilíbrio químico
Banco de óptica no computador
Programas em "Excel"
A gestão da energia na terra
Um mundo de imagens matemáticas
Meça a carga do electrão
Relatividade para todos

PUBLICAÇÃO DE MAIS TRÊS PROGRAMAS:
Primeiros programas para Windows

11. TABELA PERIÓDICA
12. LANÇA!
13. JOGO DAS COISAS

Tudo sobre os elementos
Projectáveis: Lançamento do dardo no computador
Jogos de fazer pensar (para todos os grupos disciplinares)

Vídeo: GALILEO e KEPLER (15 min em VHS)

Solicite já os seus programas para:

Softciências — SPF — Departamento de Física — Universidade de Coimbra — 3000 COIMBRA

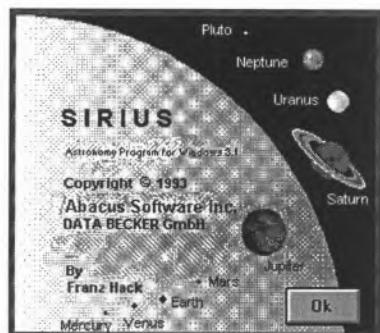
Envie cheque no valor de 2500\$00 por cada programa com o respectivo manual (2000\$00 para Sócios da SPF, SPQ ou SPM) e 2000\$00 para o vídeo (1500\$00 para Sócios da SPF, SPQ ou SPM). O preço inclui os portes de correio.

Versões para IBM - PC

Análise do Programa Sirius

Uma Ferramenta para o Ensino da Astronomia no Ensino Básico e Secundário

MARGARIDA PORTUGAL,* JOÃO PAULO LEAL,** MANUEL MATOS***



No programa de 8º ano da disciplina de Físico-Química foi introduzido, este ano lectivo, um tópico (Área Temática: **Nós e o Universo**) sobre Astronomia. Sem pôr em causa o grande interesse que este tema assume no nosso mundo, em que as viagens espaciais se tornaram comuns e o estudo do sistema solar e do Universo em geral se tornaram acessíveis em qualquer revista ou jornal, a introdução deste tema tem levantado alguns problemas aos professores que o têm que leccionar, nomeadamente devido à falta de material de apoio e de formação. É portanto um tema de enorme actualidade e que, apesar de não ser estritamente Química, afecta muitos dos sócios da Sociedade Portuguesa de Química que leccionam no Ensino Básico e Secundário. Numa contribuição para minorar a escassez de fontes, propõem-se aqui a divulgação e a análise de um programa de computador relacionado com o tema. Esperamos que esta pequena ajuda possa ser útil.

O programa em análise, **SIRIUS - Astronomy Star Finder**, da Abacus Software, é um simulador de planetário para computadores PC para funcionar em ambiente Windows. Dispõe de uma biblioteca básica de 1.000 astros utilizados para visualização corrente. A este conjunto pode adicionar-se um conjunto suplementar de dados sobre mais 10.000 estrelas (fornecido com o programa).

O livro-programa é vendido em diversas livrarias e apresenta-se sob a forma de um livro com a diskette do programa junto. Além da facilidade

com que se encontra no mercado podem ainda a vantagem (grande!) do seu preço ser bastante acessível, cerca de quatro mil escudos. No caso de dificuldades de obtenção sugere-se o pedido à sua distribuidora em Portugal.

Tratando-se de um programa a funcionar em Windows e diga-se, bem integrado neste, proporciona as facilidades inerentes a este ambiente. As mais apreciadas foram a abertura de várias janelas em simultâneo, o zoom sobre determinada zona do monitor e o intercâmbio de informação (nomeadamente as cartas celestes) com outras aplicações através do cortar, colar ou *cut, paste* consoante se disponha do Windows em português ou inglês.

A instalação do programa é bastante fácil e ensinada passo-a-passo no manual. Podem seguir-se os conselhos de instalação que o programa sugere ou alterar o disco rígido e a directoria onde este se irá instalar. Pode também alterar-se o Grupo de Programas (*Program Group*) ao qual se quer adicionar o ícone do programa. Caso se aceitem as sugestões de instalação do programa há apenas que "clickar" sobre o botão de **CON-**

TINUE. No final da instalação poderemos ler, ou não, o ficheiro com as últimas alterações ao manual e o número de telefone e a morada para o apoio técnico permanente. Invulgar num programa deste preço!

Após a instalação e fazendo funcionar o programa obtemos um monitor completamente vazio com apenas a linha de menu no topo. A primeira acção a realizar será a de informar o programa de que a nossa localização é Lisboa (não, não estamos a ser tendenciosos, é a única cidade de Portugal mencionada) através do menu: **Time/Location**. Pode-se, no entanto, definir exactamente o local onde nos encontremos desde que se saiba as suas coordenadas. Além da data e hora actual, que é assumida por omissão, pode escolher-se qualquer outra data ou hora. A partir daqui começa a exploração.

Através do menu **View** poderemos obter as diversas vistas do céu. Pode-se obter cartas celestes tomando como referência a nossa localização e olhando para norte, sul, este ou oeste, cartas circumpolares do norte e do sul, cartas equatoriais e de zénite e nadir. Nos mapas celestes podem visualizar-se, além das estre-

Fig. 1



las principais, os planetas do nosso sistema solar, a Lua, e o desenho das constelações.

Com qualquer um dos mapas celestes no monitor podemos obter informações sobre os objectos celestes simplesmente "clickando" sobre o objecto e mantendo pressionado o botão esquerdo do rato. O programa informa-nos então do nome do objecto, sua ascensão, declinação, distância e o tipo de espectro que emite. No caso de ser uma estrela obteremos também o nome da constelação a que pertence (em inglês e em latim).

O mapa estelar pode ser copiado para qualquer outra aplicação do Windows através do menu **File, Copy Window** que copiará para a Área de Transferência (*Clipboard*) uma cópia invertida da janela. Há então que minimizar o SIRIUS ou fechá-lo, entrar na outra aplicação e executar o comando **Color (Paste)**. Pode-se assim realizar, com o auxílio de um processador de texto (o Word ou o Write, por exemplo), fichas de trabalho ou de avaliação. Executando o **Color** para um programa de desenho, como o Paintbrush poderemos retocar as imagens ou adicionar-lhe informação como por exemplo o nome das constelações.

O programa possui ainda uma função de procura de constelações, estrelas ou planetas. Efectua a procura na janela activa, movendo a carta celeste de maneira a mostrar o objecto procurado. Este é assinalado a amarelo e colocado no centro da janela.

Além dos mapas celestes podem visualizar-se animações destes com intervalo de tempo definido pelo utilizador e também vistas do sistema solar, dos eclipses do sol e das fases da lua.

O manual está bastante bem concebido pois além da instalação do programa, e da sua operação contém ainda uma introdução à astronomia onde são abordados os conceitos básicos. A apresentação do texto é clara e mostra, sempre que necessário, o menu que nos aparece no ecrã e vários exemplos de cartas celestes.



Fig. 2
Carta panorâmica olhando para norte. Nota-se bastante distorção para zonas afastadas da superfície devido à projecção no ecrã plano

Aparecem também apelativas chamadas de atenção para nos aconselhar pequenos truques, cuidados a ter ou notas importantes a reter. No final encontramos ainda um glossário dos termos mais importante e a bibliografia usada na elaboração do programa.

Devido à adequação do programa SIRIUS aos conteúdos programáticos da disciplina de Físico-Química do 8º ano de escolaridade poderá ponderar-se a sua utilização na sala de aula. O programa poderá ser um óptimo instrumento de ensino para toda a turma dispondo-se de um projector de ecrã. O professor será o facilitador da aprendizagem e o dinamizador. Dispondo de vários computadores, os alunos, individualmente ou em grupo, poderão explorar o programa livremente ou dinamizados pelo professor. O programa poderá ser também utilizado em actividades extra-curriculares como por exemplo Clubes da Ciência. Um ponto importante que não podemos deixar de realçar é a possibilidade de se poder "ver" o céu durante o dia e na sala de aula, sem ter de efectuar complicadas saídas para o campo à noite, e com elevado número de alunos. Mas, nada do que se possa visualizar no ecrã se compara a um céu estrelado!

O programa tem como ponto fraco a impossibilidade de imprimir directamente para a impressora

tendo de realizar-se sempre o cortar e colar noutra aplicação que possibilite a impressão. A linguagem é o inglês, mas acessível. O programa também não dispõe de **Ajuda (Help)**.

A NOSSA CLASSIFICAÇÃO

Cálculo	-
Gráficos	4
Impressão	-
Interação com o utilizador	4
Manual	5

1-Mau, 2-Sofrível, 3-Razoável, 4-Bom, 5-Muito bom

Necessidade de Hardware:

- PC 386 ou superior com o Windows 3.1 instalado,
- 4Mb de memória RAM,
- placa gráfica VGA,
- aproximadamente 2 Mb livres no disco rígido,
- rato.

Importador para Portugal:

IMPOLI - Rua Joaquim Tintim Sitima, 5, r/c. Dto, Brandoa, 2700 Amadora.
Tel.: (01) 476 18 37 - 476 32 59,
Fax: (01) 476 33 38

* Escola E. B. 2º e 3º Ciclos da Póvoa de Santo Adrião, Loures.

** Dep. Química, ITN (ex-ICEN-INETI), Sacavém.

*** Dep. Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa.

NOVIDADES 1995 / 96

QUÍMICA

9.º Ano

CARLOS FIOLEAIS

JORGE VALADARES

LUIS SILVA

VITOR TEODORO

QUÍMICA

11.º Ano

VITOR TEODORO

ANTÓNIO MANUEL NUNES DOS SANTOS

FÍSICA

9.º Ano

FÍSICA

11.º Ano

BREVEMENTE RECEBERÁ O SEU EXEMPLAR OFERTA



DIDÁCTICA EDITORA — Av. Ilha da Madeira, 26 - A - 1400 Lisboa Telef.: 301 17 31 - Fax: 301 48 87

VICTOR M. S. GIL

Sr. PROFESSOR, RECEBERÁ O SEU EXEMPLAR

QUÍMICA

Dia a Dia

9.º Ano

QUÍMICA

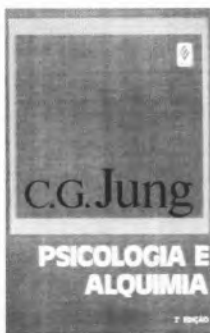
11.º Ano

UM PROJECTO DO 8.º AO 12.º ANO



PLÁTANO EDITORA

Av. de Berna, 31 - 2.º Esq. - 1069 Lisboa Codex - Telef.: 797 92 78 - 797 42 50 - Fax: 795 40 19



“Psicologia e Alquimia” Obras completas “Alquimia de Jung” Carl Gustav Jung (1875-1961)

Ao tratarmos de Alquimia, devemos levar em consideração que na idade média esta filosofia desempenhou um papel importantíssimo. Nessa época desenvolveu-se uma vasta literatura, que exerceu grande influência sobre a vida espiritual reinante.

Ao penetrarmos na psicologia do pensamento alquímico surgem conexões que numa abordagem exterior parecem muito distantes do material histórico. No entanto, se tentarmos compreender este fenómeno do ponto de vista interior, isto é, do ponto de vista anímico, partimos de um ponto cen-

tral para o qual convergem coisas que, vistas de fora, se afiguram as mais distantes. Lá deparamos com a alma humana que, ao contrário da consciência, não se alterou de modo perceptível no decorrer dos séculos e onde uma verdade de dois mil anos ainda é a verdade de hoje, viva e actuante.

O processo alquímico da época clássica (da antiguidade até mais ou menos meados do século XVII) consistia numa investigação química propriamente dita, na qual se imiscuía, mediante projecção, material psíquico inconsciente. Eis porque os textos ressaltam sempre a condição psicológica da obra.

Uma vez que o estado psicológico de um conteúdo inconsciente é uma realidade potencial (que aparece caracterizada pelo par de opostos ser/não ser), a união dos opostos desempenha um

papel decisivo no processo alquímico. O resultado coincide com o significado do símbolo unificador.

Em certo sentido, os velhos alquimistas estavam mais próximos da verdade anímica ao tentarem resgatar o espírito dos elementos químicos, tratando o mistério como se ele estivesse no seio da natureza obscura e silenciosa. Mas ele era ainda externo a eles. A evolução da consciência a um nível superior, mais cedo ou mais tarde deveria por fim a essa projecção, devolvendo à alma aquilo que desde o início era de natureza anímica. Mas a partir do iluminismo e da época do racionalismo científico, o que aconteceu com a alma? Ela fora identificada com a consciência.

Assim sendo, só nos resta a opção de repudiar a pretensão arrogante da consciência de ser ela mesma a

totalidade da alma, reconhecendo que a alma é uma realidade impossível de ser abarcada, com os actuais recursos do conhecimento. Não considero o homem admite a sua ignorância como obscurista. Obscurantista é muito mais aquele cuja consciência não evoluiu suficientemente para reconhecer a sua ignorância. Na minha opinião a esperança do alquimista no sentido de produzir o ouro filosofal, a panaceia ou a pedra miraculosa a partir da matéria é, por um lado, uma ilusão causada pela projecção e, por outro, corresponde a factos psíquicos da maior importância para a psicologia do inconsciente. Acontece porém que o alquimista projectava o processo de individuação nos processos de transformação química, conforme demonstram os textos e o seu simbolismo.

Ana Simões

Biodinâmica

Biónica Aplicada Lda.

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

INSTRUMENTAÇÃO

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

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

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

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

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

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

centrifugação e electrocinética.

KINETIC SYSTEMS - Mesas e "breadboards" para óptica.

GENTEC - Medidores de energia para lasers.

LASER SHIELD - Óculos de protecção para radiação laser (Nd-Yag, CO₂, He-Ne), espectro largo e UV.

CORION - Gama completa de filtros ópticos.

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

HELLMA - Células (cuvettes) em vidro e quartzo.

Desenvolvimento e construção de instrumentação.

Exponha-nos as suas necessidades

“Preciso de um AA Que Torne o Meu Laboratório Mais Produtivo”



Jim Kushubar, Químico

Os clientes da **VARIAN** deram a conhecer as pressões a que estão sujeitos em face do crescente número de análises a efectuar com especificações cada vez mais exigentes e assim surgiu o SpectrAA-800 para proporcionar a rapidez, versatilidade e precisão requeridas.

VARIAN SpectrAA-800 é três vezes mais rápido do que instrumentos de absorção atômica convencionais, com tecnologia de amostragem de forno ultra-rápida, proporcionando até duas

determinações por minuto. Um Software potente, fácil de usar com multiplas aplicações, permite-lhes simultaneamente rever resultados prévios, desenvolver novos métodos e processar dados noutro Software de aplicações, ex.: processador de texto, enquanto o SpectrAA continua a analisar a sua amostra.

Aumento de produtividade com a alta qualidade garantida por um registo ISO 9001 tornam o SpectrAA-800 um valor a ter em conta em qualquer bom laboratório.

varian 

Representantes:

EMÍLIO DE AZEVEDO
CAMPOS & CA., LDA.

NO PORTO
Rua Senhora da Penha,
110-114
4-460 Senhora da Hora
Telef.: (02) 9531183
Fax: (02) 9531430

EM LISBOA
Rua Antero de Quental,
17-19 / 1150 Lisboa
Telef.: (01) 8850194
Fax: (01) 8851397

ISO 9001
REGISTERED

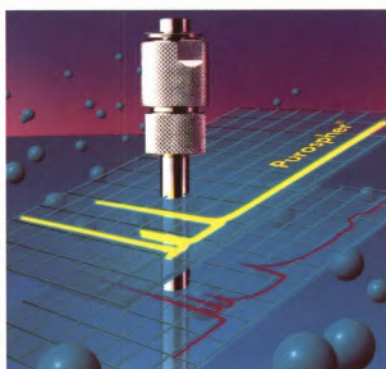
Se o seu problema é a *Cromatografia Líquida...*

... a **MERCK** tem a resposta

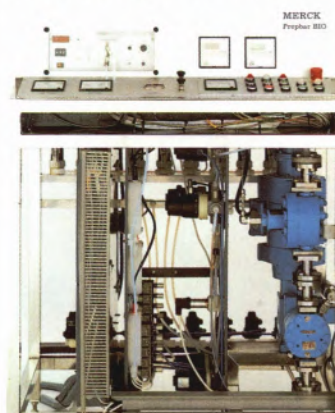
HPLC LaChrom



Colunas de elevada selectividade



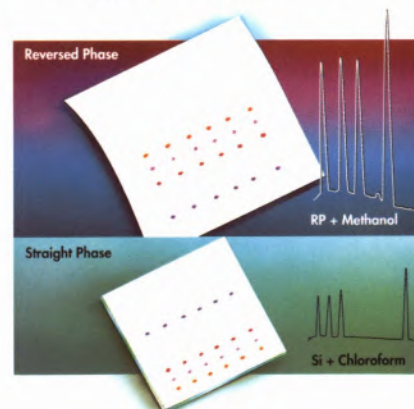
Prepbar Cromatografia Preparativa



NovaPrep- Cromatografia Semi-preparativa



Placas TLC e HPTLC



LiChrosolv Solventes para HPLC



Cromatografia

MERCK o contributo decisivo para o sucesso da sua empresa

MERCK Portuguesa, Lda.
R. Alfredo da Silva, nº 3 - C
1300 LISBOA
Telef.: 3621434
Fax: 3621827