

EXTENSÃO DO PROGRAMA E TEMPO DE RESPOSTA

Para maior rapidez, é aconselhável compilar o programa. Se a compilação for efetuada com o Microsoft Basic Compiler gráfico com as opções /E e /O usando BASCOM.LIB² o programa executável ocupará 51.072 bytes. Neste caso uma rotação com um sistema de 8 pontos demora 0,65s e com um sistema de 14 pontos 1,1s aproximadamente.

CONCLUSÃO

A grande popularização dos computadores de uso pessoal oferece novos recursos, entre os quais os recursos gráficos, que deverão no futuro próximo modificar radicalmente as técnicas de ensino. De fato, esta instrumentação coloca ao alcance do professor e ao mesmo tempo ao alcance dos seus estudantes uma ferramenta

de grandes potencialidades que obriga ambas as partes a participar ativamente da aprendizagem. Para o estudioso, a procura pessoal de informações é mais eficiente que a sua absorção passiva. Deste modo, programas didáticos que se baseiam em representações gráficas, como o apresentado aqui, são de grande utilidade didática. A adaptação deste programa à observação de estruturas moleculares será apresentada brevemente bem como um programa apto a representar qualquer função.

Os interessados poderão solicitar o programa diretamente com o autor.

REFERÊNCIAS

- ¹ W.J. Moore, "Físico-química", Ed. E. Blücher Ltda. e Edusp (1976) p.738.
- ² Microsoft BASIC Compiler, Microsoft Corp. (1983).

EDUCAÇÃO

O USO DO MICRO-COMPUTADOR NO ENSINO E NA PESQUISA: REPRESENTAÇÃO E SIMULAÇÃO DE VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS

Julien F.C. Boodts, Ana M. Galli* e Otávio L. Bottecchia*

Departamento de Química — FFCL Rib. Preto/USP — Av. Bandeirantes n.º 3900; 14049-Ribeirão Preto (SP).

Recebido em 19/2/87; cópia revisada em 6/1/88

ABSTRACT

The use of the micro-computer in education and research is discussed. The representation of the basic equations in CV, and the influence of the parameters on the voltammograms, are discussed as an aid in graduate studies. The basic principles underlying digital simulation of cyclic voltammograms, using the explicit finite difference method, for uncomplicated electron transfers are exposed. Programs for both applications are proposed. Practical application of the method are presented.

I. INTRODUÇÃO

Recentemente, tem-se assistido a um esforço, cada

vez maior, de introduzir a informática, nos seus mais diversos aspectos, no cotidiano do ensino e da pesquisa em química. Tal esforço não se tem limitado apenas ao ensino universitário, tendo-se estendido também ao ensino do segundo grau. Um exemplo bem sucedido a nível mundial é o da França, que através de uma reciclagem do corpo docente, conseguiu sucessos apreciáveis na informatização do ensino de segundo grau.

Obviamente, a comunidade científica brasileira não podia ficar alheia a esta tendência mundial irreversível. Deste modo, vários grupos de pesquisa se lançaram à tarefa de introduzir e divulgar a informática na educação e pesquisa brasileira. Assim, entre outros, grupos de pesquisa sediados na UFRJ e no IQUSP¹ são ativos na área da automatização de técnicas de análise, desenvolvendo tanto o "soft" quanto o "hard".

Outros têm se dedicado ao desenvolvimento de pro-

* Bolsistas da FAPESP.

gramas de cunho didático, como é o caso de trabalho recentemente publicado nesta revista².

Cientes das imensas potencialidades que o micro-computador apresenta para melhorar o nível educacional no país, os órgãos governamentais, tanto a nível Federal quanto Estadual, têm contribuído na divulgação do equipamento e seus periféricos através da concessão de auxílios à pesquisa. Indo mais além, a Universidade de São Paulo adotou, em 1985, um plano ambicioso visando adquirir um número bastante elevado de micros, como Apple, o IBMPC e o IBM-PCTX compatíveis, tornando-se assim uma das primeiras universidades brasileiras com um razoável grau de informatização.

É um princípio universalmente aceito que para se poder aspirar a um bom nível de ensino, deve existir um balanço apropriado entre a teoria e a prática. Este almejado balanço esbarra, na maioria das universidades brasileiras, na insuficiência ou mesmo inexistência dos equipamentos necessários à viabilização de aulas práticas, especialmente quando se trata de técnicas mais avançadas. Um exemplo típico na área da Química Analítica é o dos métodos eletroquímicos, como a polarografia e a voltametria cíclica, onde a maioria esmagadora dos Departamentos de Química não possui o equipamento necessário (voltametria cíclica), ou os possuem em número insuficiente, ou então modelos com tecnologia ultrapassada (polarografia). Tal situação se torna extremamente alarmante quando se considera que a teoria fundamental de ambos os métodos foi firmemente estabelecida há dezenas de anos, sendo atualmente de uso rotineiro, como é testemunhado pelas centenas de trabalhos publicados anualmente em revistas dedicadas à Eletroanalítica e Eletroquímica.

Neste caso, a adoção de programas de simulação em muito pode contribuir para diminuir a influência negativa exercida sobre o aluno pela ausência de aulas práticas.

Também para o pesquisador, um programa de simulação é de grande valia. De fato, a visualização no vídeo da influência exercida pelos diversos parâmetros físico-químicos sobre o comportamento da curva experimental, em muito colabora para nele desenvolver um "feeling" para as potencialidades do método.

Convictos da grande utilidade do micro-computador, especialmente devido a sua enorme facilidade de interação homem-máquina, desenvolvemos dois programas, sendo um especialmente destinado ao ensino e outro demonstrando o uso de um método de simulação visando aplicações de pesquisa.

II. O USO DO MICRO-COMPUTADOR COMO AUXÍLIO NO ENSINO DE GRADUAÇÃO: REPRESENTAÇÃO DE VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS

II.1. Fundamentos Teóricos

Basicamente, um experimento de voltametria cíclica, V.C., consiste em aplicar a um eletrodo de trabalho, por

exemplo uma gota de mercúrio pendente mergulhada numa solução contendo um material eletro-ativo, uma variação linear do potencial em função do tempo em forma de um triângulo. A variação do potencial por unidade de tempo, conhecida como velocidade de varredura, v , pode ser de alguns milivolts por segundo até alguns milhares de volts por segundo. A resposta à perturbação, ou seja, a curva $i = f(E)$ é então registrada num registrador XY (até $v \sim 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) ou, para velocidades de varredura elevadas, num sistema de registro com tempo de resposta apropriado.

A resolução das equações teóricas, para um número apreciável de mecanismos eletródicos básicos, foi apresentada por Nicholson e Shain³ no seu agora clássico trabalho: "Theory of Stationary Electrode Polarography: Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible and Kinetic Systems". Assim, a equação que permite calcular a corrente em função do potencial é³:

a) *para uma transferência eletrônica reversível:*

$$i = nFA (aD_{Ox})^{1/2} C_{Ox}^* (\pi)^{1/2} X(at) + nFAD_{Ox} C_{Ox}^* (1/r_0) \phi(at) \quad (1)$$

b) *para uma transferência eletrônica irreversível:*

$$i = nFA C_{Ox}^* (bD_{Ox}\pi)^{1/2} X(bt) + nFAD_{Ox} C_{Ox}^* (1/r_0) \phi(bt) \quad (2)$$

onde: n = número de elétrons transferidos; F = constante de Faraday; A = área do eletrodo; D_{Ox} = coeficiente de difusão do Ox; C_{Ox}^* = concentração no seio da solução do material eletro-ativo; r_0 = raio da gota; $a = nFv/RT$; $b = \alpha n_a Fv/RT$; v = velocidade de varredura; $X(at)$ e $X(bt)$ são as respectivas funções corrente; $\phi(at)$ e $\phi(bt)$ são os respectivos fatores de correção para a esfericidade da gota.

A primeira parcela do lado direito das equações (1) e (2) correspondem às correntes para um eletrodo plano, enquanto que o segundo termo do lado direito são as correções que levam em consideração a esfericidade da gota. Os valores das funções corrente em função de uma escala apropriada* do potencial se encontram tabeladas no trabalho original de Nicholson e Shain³.

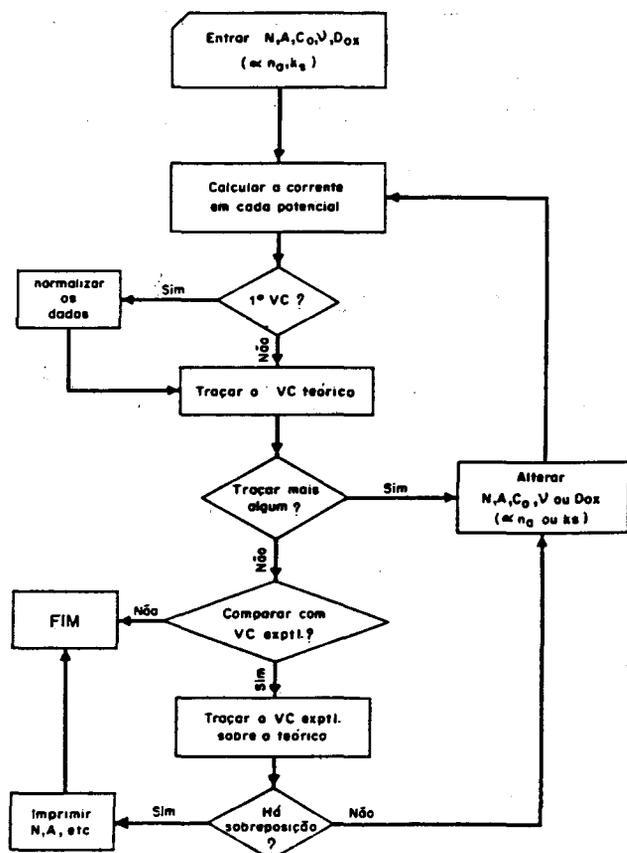
Do exposto, verifica-se que, para o mecanismo eletródico considerado, a morfologia dos voltamogramas cíclicos é influenciada por uma série de parâmetros: n , A , C_{Ox}^* , D_{Ox} , n_a , k_s , α , E^0 e v . A utilidade do micro-computador no ensino deste método consiste na facilidade em apresentar visualmente a forma como estes diversos parâmetros atuam sobre a morfologia da curva $i = f(E)$. Em conseqüência, também facilita ao aluno o processo de assimilação destas informações, que mesmo um especialista, por vezes, leva um tempo considerável para assimilar.

* Para um processo reversível, a escala do potencial usada é:

$(E - E_{1/2})n$. Já para um processo irreversível, a escala de potencial apropriada é $(E - E^0)\alpha n_a + (RT/E) \ln (\pi D_0 b)^{1/2} k_s$, onde k_s é a constante de transferência heterogênea de carga.

II.2. O Programa

O diagrama de fluxo do programa é mostrado abaixo*. Na confecção do programa, optou-se por uma grande flexibilidade de modo que o operador pode observar, simultaneamente, vários V.C.s na tela, permitindo-lhe uma comparação da influência de vários parâmetros, ou então de vários valores numéricos de um mesmo parâmetro. Para que a comparação seja feita sobre uma mesma escala, a primeira figura desenhada é normalizada a fim de ocupar o maior espaço gráfico possível. Os mesmos fatores de escala usados nesta normalização são então utilizados nas figuras que porventura sejam traçadas subsequenteemente (ver fluxograma I). Foi incluído também no programa uma opção para executar a comparação de um V.C. teórico com um experimental. Esta comparação é útil quando todos os parâmetros, menos um, são conhecidos, possibilitando, quando a curva teórica se sobrepõe à experimental, a determinação do parâmetro desconhecido.



II.3. Algumas Aplicações

Recentemente, o uso do programa foi introduzido nas aulas teóricas do curso de Química Analítica Instrumental II, lecionado aos alunos do 5º semestre desta Faculdade. Após as aulas teóricas de Voltametria Cíclica, é facultado ao aluno o acesso ao micro. Visto que o pro-

* Uma listagem do programa, escrito para máquinas com capacidade modesta de memória, se encontra à disposição dos interessados.

grama é auto-explicativo, gasta-se apenas o tempo necessário para o aluno aprender os comandos mais elementares de operação do micro e de carregamento do programa. Em vista do pouco tempo de duração da experiência, não é possível fazer uma avaliação mais profunda da melhoria na aprendizagem do aluno. No entanto, a prática do uso do micro-computador tem encontrado uma boa receptividade por parte do aluno. Talvez uma boa indicação do grande auxílio que o micro pode prestar no ensino de graduação é o ato dos alunos terem nos procurado, em horários pós-aula, para retomar o contato com o programa. Tal entusiasmo não é observado quando se trata de ensinar outros métodos analíticos para os quais não estão disponíveis os equipamentos necessário para aulas práticas, nem um programa de computação.

Uma aplicação secundária do programa é usá-lo para ajustar uma curva teórica a uma curva experimental, visando determinar alguns parâmetros eletroquímicos.

Deste modo, preparou-se uma solução de Cd^{+2} , $5 \times 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ (M) em NaCl 1,0 M (pH = 2,4). Desta solução foi obtido um V.C., com $\nu = 0,0293 \text{ V.s}^{-1}$, bem como um polarograma CC. Do voltamograma cíclico, extraíram-se vinte e dois pares de valores corrente-potencial, distribuídos ao longo da curva $i=f(E)$. Considerando-se que para a dupla Cd^{+2}/Cd^0 o valor de $n = 2$, que o valor experimental de $\nu = 29,3 \text{ mV.s}^{-1}$, que a área A e o raio r_0 da gota foram determinadas por pesagens de 20 gotas (tanto no S.M.D.E. como no E.G.M.) e que com excessão de D_{Ox} e $E_{1/2}$, os outros parâmetros da equação (1) são constantes conhecidas ou tabeladas, é possível proceder a um ajuste entre a curva teórica e os pares de dados experimentais ajustando-se os valores de D_{Ox} e $E_{1/2}$. Deste modo, obteve-se $D_{Ox} = 7,30 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ e $E_{1/2} = -746 \text{ mV vs Ag/AgCl, Cl}^-$ (sat), como valores que resultam num melhor ajuste.

Uma análise independente do polarograma resultou em $E_{1/2} = -744 \text{ V vs Ag/AgCl, Cl}^-$ (sat) e $D_{Ox} = 9,60 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ (pela equação de Ilkovic) e $7,31 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ (pela equação de Koutecky). O fato de ter-se observado, no caso dos coeficientes de difusão, uma excelente concordância somente para a equação de Koutecky é perfeitamente compreensível, uma vez que quando não se leva em consideração a esfericidade da gota sobre a corrente, a equação de Koutecky se reduz à equação de Ilkovic, ou seja, a equação de Ilkovic é um caso limite da primeira.

III. O USO DA INFORMÁTICA NA SIMULAÇÃO DE VOLTAMOGRAMAS CÍCLICOS

III.1. Fundamentos Teóricos

Em vista da grande diversidade dos possíveis mecanismos eletródicos, o pesquisador frequentemente se defronta com o fato dos critérios de diagnóstico existentes em V.C. não lhe permitirem distinguir entre os possíveis mecanismos para explicar o comportamento eletroquí-

mico de um sistema sob investigação. Neste caso, pode-se tentar a solução do problema calculando-se por método de simulação digital a curva teórica, para uma série de condições experimentais, e compará-la com os resultados experimentais. Deste modo, consegue-se não só identificar o mecanismo eletródico como também quantificar os parâmetros físico-químicos e cinéticos envolvidos.

O problema básico para usar a V.C. na elucidação de um mecanismo eletródico, bem como na quantificação dos parâmetros físico-químicos nele envolvidos, consiste em calcular a resposta do sistema a uma mudança imposta a uma das variáveis de controle e analisar como esta resposta depende da natureza e da cinética das reações químicas e eletroquímicas. Basicamente, três abordagens distintas são utilizadas para solucionar o problema:

- 1) Faz-se a formulação das equações diferenciais parciais, bem como das condições de contorno, que descrevam o sistema e tenta-se uma solução analítica completa;
- 2) Caso não se consiga uma solução analítica completa, implementa-se a solução através do uso de técnicas numéricas;
- 3) Faz-se uma simulação digital do processo eletródico.

Nos últimos anos, a técnica da simulação digital tem atraído a atenção dos pesquisadores, tendo sido proposto um número elevado de métodos, resultando num progresso acentuado da área. Atualmente, é possível simular a quase totalidade dos mecanismos eletródicos. Um procedimento intensivamente utilizado e que ilustra adequadamente como se aplicam os princípios básicos de uma simulação digital a problemas da eletroquímica é o método explícito de diferenças finitas, descritos detalhadamente por Feldberg⁴. Por ser, provavelmente, um dos modelos mais produtivos, este trabalho será limitado à sua exposição.

A base de todos os modelos usados em simulação digital é a discretização do tempo e do espaço. Consiste em dividi-los em N unidades ou "fatias", de modo a poder representar a concentração das espécies envolvidas no mecanismo eletródicos por um número de conjuntos (igual ao número de espécies envolvidas no processo eletródico) de valores de concentração. As fatias, de largura constante ΔX , se estendem desde a superfície do eletrodo (o qual, por convenção, é colocado a esquerda da primeira fatia) até o seio da solução. As fatias são caracterizadas algebricamente por um número serial, e pela concentração das espécies em apreço, X, no instante t do experimento, $C_X(I,t)$. A totalidade das fatias de cada conjunto caracteriza o perfil de concentração da espécie correspondente. Na figura 1 é mostrada a representação deste modelo. As concentrações são calculadas no centro da fatia (ou seja, a uma distância $X_I = (I-0,5) \Delta X$ do eletrodo) e são consideradas representativas para a fatia toda. Para simular a evolução do sistema com o tempo, os valores da concentração são recalculados de acordo com as expressões finitas das

equações do transporte de massa (lei de Fick). Se necessário, modificam-se tais equações através da inclusão de termos cinéticos, difusão não linear ou qualquer outra condição. Estes cálculos são executados em cada ciclo computacional, isto é, após cada lapso de tempo, Δt , com o intuito de se obter o perfil de concentração sempre atualizado.

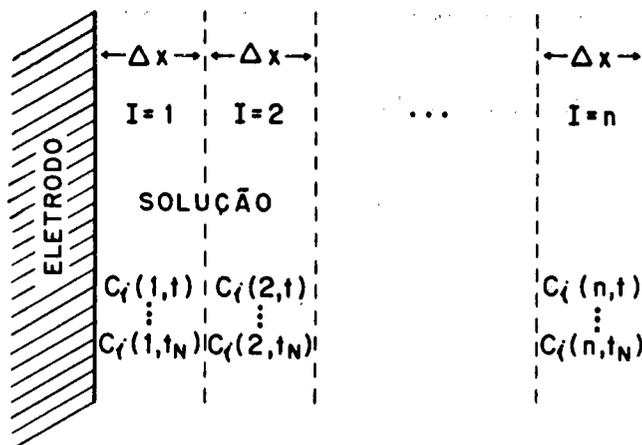


Figura 1. Representação gráfica do modelo das diferenças finitas para simular um sistema real.

A expressão finita do transporte de massa controlado por difusão linear é:

$$C(I,t + \Delta t) = C(I,t) + (D\Delta t/\Delta x^2) \{C(I+1,t) - 2C(I,t) + C(I-1,t)\} \quad (3)$$

Convém lembrar que a formulação explícita (eq. 3) só possui estabilidade se o termo $D\Delta t/\Delta x^2$ for menor que 0,5. Além disso, a equação (3) só é válida para I maior ou igual a 2. A expressão finita no caso específico da primeira fatia (I = 1) é obtida através das condições iniciais do problema, o que no caso particular da voltametria cíclica para a reação $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ resulta em:

$$C(1,t + \Delta t) = C(1,t) + (D\Delta t/\Delta x^2) \{C(2,t) - C(1,t) + q(0,t) \cdot \Delta x/D\} \quad (4)$$

sendo $q(0,t)$ definido como:

$$q(0,t) = \frac{k_f C_{Ox}(1,t) - k_b C_{Red}(1,t)}{1 + 0,5 \cdot k_f/D_{Ox} + 0,5 \cdot k_b/D_{Red}} \quad (5)$$

O significado físico de $q(0,t)$ é o de representar o transporte de massa nas imediações do eletrodo, ou seja, o fluxo do depolarizador (a forma Ox) para a superfície do eletrodo. $q(0,t)$ deve ser calculado em cada iteração após ter sido variado o potencial de acordo com as relações da V.C.:

$$E = E_i - \nu t \quad (\text{para } t \leq \lambda)$$

$$E = E_i - 2\nu\lambda - \nu t \quad (\text{para } t > \lambda)$$

possibilitando o cálculo das constantes cinéticas hetero-

gêneas de transferência de carga, k_f e k_b , definidas como

$$k_f = k_s \exp \{(-\alpha F/RT) (E-E^{\circ})\}$$

$$k_b = k_s \exp \{(1-\alpha) F/RT) (E-E^{\circ})\}$$

Valores elevados de k_s representam sistemas reversíveis, enquanto que valores intermediários ou baixos representam, respectivamente, processos de transferência eletrônica quase-reversíveis e irreversíveis. O grau de reversibilidade aparente é realmente determinado pelo parâmetro adimensional ψ , ao invés do valor numérico de k_s (5).

$$\psi = (D_{Ox}/D_{Red})^{1/2} k_s/(\pi Da)^{1/2}$$

$$(a = \nu nF/RT)$$

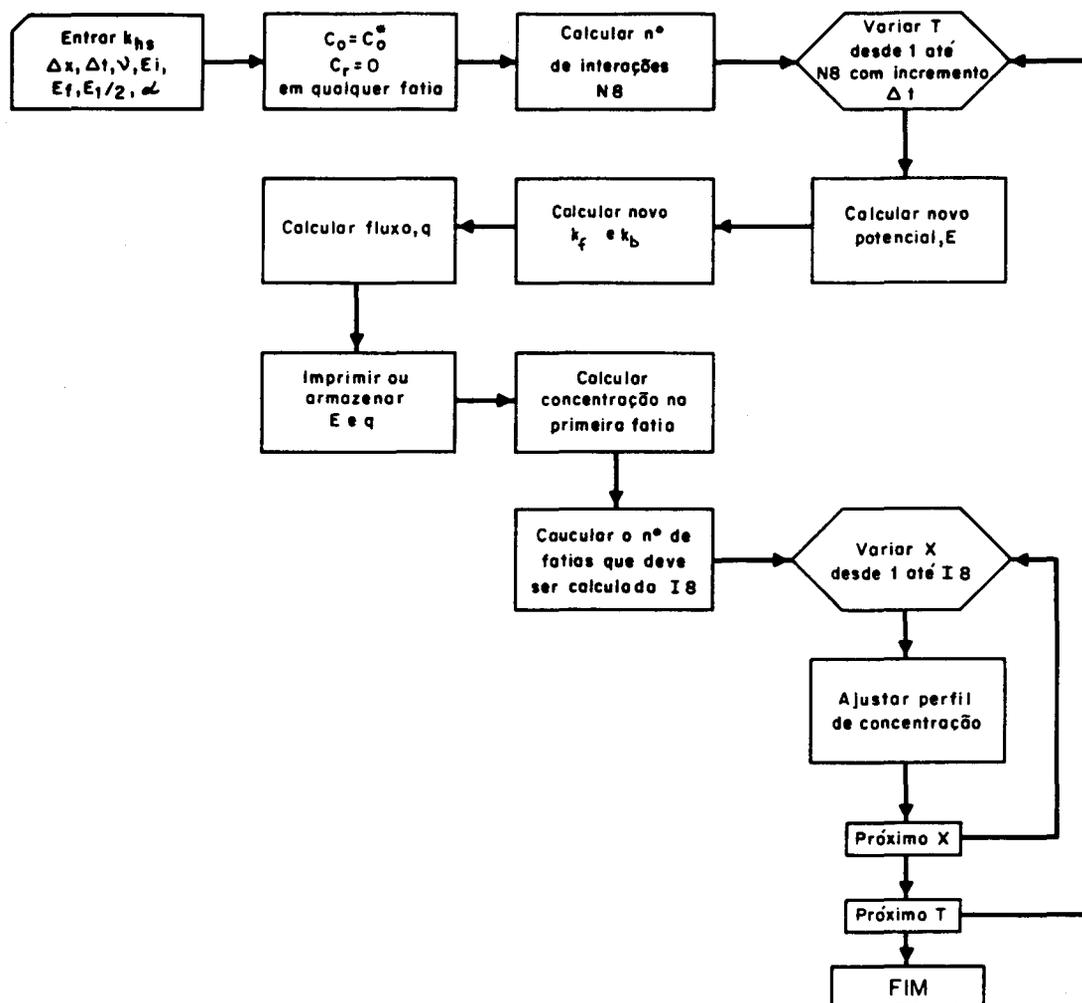
O tempo computacional do procedimento exposto pode ser minimizado considerando que, durante as primeiras iterações, a reação eletródica perturba o perfil de concentração apenas numa camada mais próxima ao eletrodo, tornando-se desnecessário recalculá-la

tração das espécies numa distância maior que a camada de difusão. Como sugestão de Joslin e Pletcher⁶, utilizam-se inicialmente 4 fatias e, em seguida, calcula-se a largura da camada de difusão como $6(Dt)^{1/2}$, sendo t o tempo total do experimento. Existem outras possibilidades tais como utilizar um espaçamento das fatias com dimensões progressivamente crescentes, combinada ou não com uma formulação implícita. Recomenda-se ao leitor interessado a consulta à referência 6 para maiores detalhes.

III.2. O Programa e Algumas Aplicações

Abaixo é representado o fluxograma* para a simulação de voltamogramas cíclicos de processos eletródicos sem complicações químicas acopladas. Na figura 2, são mostrados alguns voltamogramas cíclicos simulados, cobrindo-se um intervalo (adimensional) de 0,001 a 1000 para a constante de transferência heterogênea de carga.

O bom funcionamento do programa foi testado comparando-se, para um processo eletródico reversível, os valores numéricos de $q(0,t)/(D_{Ox}a)^{1/2}C_{Ox}^*$ obtidos a



partir da simulação digital com os valores publicados por Nicholson e Shain³ da função corrente $X(at)$ obtidos a partir de uma solução analítica das equações diferenciais parciais. Usando-se os valores adimensionais de $\nu = 10$, $k_s = 130$, $D_{Ox} = D_{Red} = 0,45$, $\Delta t = 0,05$, $\Delta x = 1$ e $\alpha = 0,5$ verificou-se uma concordância, dentro de

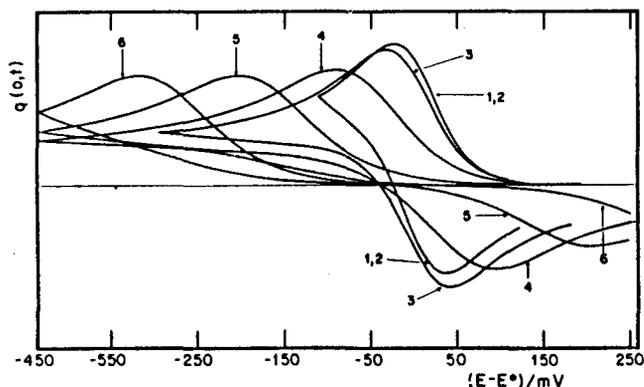


Figura 2. Voltamogramas cíclicos obtidos por simulação. Parâmetros adimensionais usados $\nu = 10$; $\Delta x = 1$; $\Delta t = 0,05$; $\alpha = 0,5$; $D_{Ox} = D_{Red} = 0,45$; $C_{Ox}^* = 1$. Valores adimensionais de k_s : (1) 1000; (2) 10; (3) 1; (4) 0,1; (5) 0,01; (6) 0,001.

1%, entre os valores obtidos por simulação e os publicados.

Uma aplicação direta e das mais importantes da simulação digital é o ajuste de curvas teóricas à curvas experimentais. Deste modo, registrou-se um voltamograma de varredura simples de Cd(II) $7,5 \times 10^{-4}M$ em NaCl 1M e fez-se o ajuste da curva experimental com a curva teórica. Como mostra a figura 3, um excelente ajuste foi conseguido usando-se $D_{Ox} = 8,2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e $E_{1/2} = -744mV$.

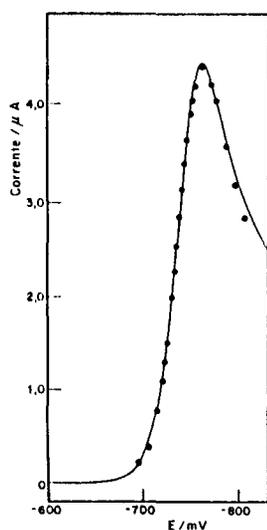


Figura 3. Comparação entre um voltamograma experimental (—) e pontos teóricos obtidos por simulação digital (o). Condições experimentais Cd(II) $7,5 \times 10^{-4}M$ em NaCl 1M (pH 2,4); $\nu = 29,3 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; $A = 0,01614 \text{ cm}^2$.

* Uma listagem em Fortran IV-plus para o minicomputador HP 1000 está disponível aos interessados.

IV. CONCLUSÕES

A introdução, no curso de Química Analítica Instrumental II deste Departamento, de um programa de microcomputador capaz de representar voltamogramas cíclicos tem despertado grande interesse nos alunos por este recurso didático. O uso da informática, a nível de graduação, seguramente é capaz de melhorar o nível do ensino, não só pelo entusiasmo despertado nos alunos, mas principalmente pelo fato de lhes permitir visualizar experimentos para os quais os equipamentos, por razões diversas, não estão disponíveis na grande maioria dos Departamentos de Química. Não julgamos a informática uma alternativa completa para a execução do experimento em laboratório, uma vez que o trabalho laboratorial produz uma aprendizagem mais completa e rica em detalhes tão necessários ao preparo de bons profissionais. Devemos considerar a informática como uma metodologia de ensino capaz de complementar o ensino tradicional (baseado em aulas teóricas e práticas), uma vez que permite ao aluno contato com um número muito mais elevado de situações experimentais e isto em tempos bem mais curtos.

No campo da pesquisa, o método da simulação digital se mostra um recurso extremamente poderoso. Os princípios básicos são de fácil assimilação e aplicáveis a uma grande variedade de situações experimentais. Assim, para aplicar o modelo básico apresentado neste trabalho a situações mais complexas como por exemplo uma reação química acoplada a uma transferência eletrônica, basta introduzir nas equações de transporte de massa os termos necessários para descrever a influência da reação química sobre a concentração das espécies.

Em termos de exigências de equipamento para aplicações de graduação, máquinas com uma capacidade modesta de memória e velocidade de processamento são amplamente satisfatórias (por exemplo, compatíveis com APPLE). Já para aplicações de simulação digital, a principal exigência é a velocidade de processamento. Deste modo, para permitir uma aplicação deste método, deve-se ter à disposição um equipamento do tipo compatível com o IBM-PCXT (de preferência munido de um co-processador) ou mini-computador.

V. AGRADECIMENTOS

J.F.C. Boodts agradece ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pelo Auxílio à Pesquisa recebido.

REFERÊNCIAS

- Gutz, I.G.R.; "Quimioterapia e Automatização em Química Analítica: Algumas Contribuições", Tese de Livre-Docência, IQ-USP, São Paulo, 1985.
- Jardim, W. de F.; *Química Nova*, (1986)9, 91.