

QUÍMICA

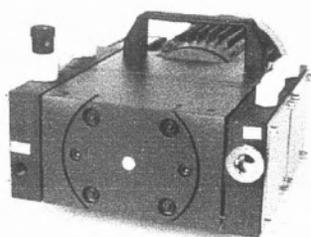
BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



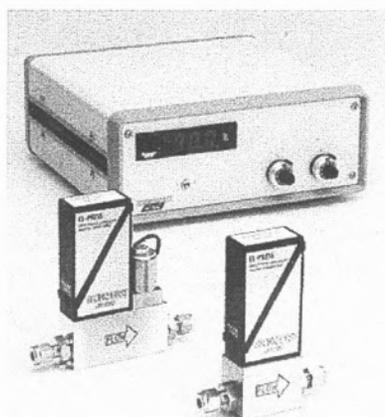
... a Cor

Etapas do Incognito
A Procura dos Alquimistas

EQUIPAMENTO DE VÁCUO

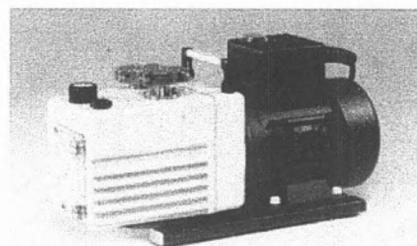


Sistemas de deposição térmica e de Sputtering
Detectores de fugas
Manipuladores de amostras



Bombas de membrana
Bombas rotativas a óleo
Bombas difusoras
Bombas Turbomoleculares
Bombas Roots
Bombas químicas secas
Bombas Iónicas

Válvulas, vedantes, flanges, óleos e "greases" .



Medidores/controladores de vácuo:
- Piezoeléctricos, Piranis, Pennings,
Capacitivos (Baratron) e Ion gauges.
Medidores/controladores de Fluxo e Massa.

LIOFILIZADORES

OUTROS EQUIPAMENTOS

Balanças Analíticas. Banhos de Ultrasons. Banhos Termostáticos. Recirculadores. Geradores de Gases. Manoredutores. Fluxímetros. Manoredutores e Reguladores de Pressão. Compressores Silenciosos. Compressores Secos. Válvulas, Tubos e Conexões para Fluidos.

BOLETIM DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA



Na capa:

Fotografia de Carmen Miranda (gentilmente cedida pelo Prof. Eurico de Melo) alusiva ao primeiro artigo sobre a cor – As cores do chapéu da Carmen Miranda.

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 73 - Abril-Junho - 1999

Redacção e Administração

Avenida da República, 37 - 4.º 1050-187 LISBOA
Telefone: (01) 793 46 37 – Telefax : (01) 795 23 49
<http://spq.org>

Editor Convidado

Hernâni Maia

Directora

Ana Maria Botelho do Rego

Directores-Adjuntos

Ana Margarida Martins, Ana Maria Freire,
Adelino Galvão, Nuno Simões

Direcção Gráfica

Lápis Azul - Estúdio Gráfico, Lda.

Secretária de Redacção

Cristina Campos

Comissão Editorial

Ana Maria Lobo (FCT-UNL)
Irene Montenegro (UM)
Maria Isabel Pinheiro Martins (UA)
Maria José Calhorda (FCUL)
Maria Luísa Sá e Melo (UC)
Mário Nuno Berberan e Santos (IST-UTL)

Colaboradores

António Amorim da Costa (UC)
João Paulo Leal (ITN)
João Luís Silva (IST-UTL)

Publicidade

DIRECÇÃO:
Nuno Simões

Tratamento de Texto e Paginação

Ana Cristina Moreira

Execução Gráfica

FACSIMILE, Offset e Publicidade, Lda.
Rua Alexandre Sá Pinto, 177 – Tel. 364 99 95
1300-034 LISBOA

Tiragem: 2400 exemplares

Preço avulso: 2500\$00

Assinatura anual-quatro números:
15 000\$00 (Continente, Açores, Madeira e Macau)

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
Fundação para a Ciência e Tecnologia

2 errata

2 notícias SPQ

3 notícias FECS

6 noticiário geral

12 congressos

artigos

13 Etapas do Incógnito
A Procura dos Alquimistas

A.M. AMORIM DA COSTA

17 Segurança em Laboratórios de Ensino
ou Investigação em Química.
III – Jardim de Sílica e Outras Experiências
Atractivas

M. FERNANDA N. N. CARVALHO e CLEMENTINA TEIXEIRA

ensino

27 Ensino Experimental da Química
e Formação de Professores:
Determinação da acidez total de um vinho
— Um percurso de investigação-acção

B. M. PAIVA GONÇALVES

28 O Trabalho Experimental
e o Ensino da Química na Perspectiva
de Trabalho Científico:
Um Percurso de Investigação-Acção
no Estudo do Tema Reacções Químicas e Energia

ANA CRISTINA FALCÃO

30 novos produtos

... a Cor

Editorial

Este número do "Química" está diferente: inicia-se a publicação das contribuições apresentadas na XVI edição do Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, que teve lugar na cidade de Guimarães em Setembro de 1998, integralmente dedicado à cor. Essa publicação estender-se-á aos dois próximos números e aparecerá sempre nas últimas 32 páginas do Boletim, com paginação autónoma. As secções habituais virão, por isso, um pouco diminuídas em extensão. Há além disso rubricas, como as notícias, que neste número surgem em catadupa e limitam ainda mais o espaço disponível

para os artigos regularmente incluídos. Contudo, a quantidade e qualidade dos artigos sobre a cor irá certamente colmatar essa falha. Esperamos que as opções editoriais tomadas para este número do "Química", onde incluímos os comentários dos avaliadores da Investigação e do Ensino em Portugal bem como a existência de trabalhos de químicos premiados, agradem aos seus leitores. A SPQ tenciona reunir em livro (...a Cor) todos os fascículos relativos à cor após a sua publicação no "Química".

A Direcção

e r r a t a

Publicar uma obra sem as indesejáveis "gralhas", é quase missão impossível. No último número, 72, assinalamos, como particularmente graves, as seguintes:

Pág. 9: O título correcto do artigo é: "Queima de Resíduos em Fornos de Produção de Cimento: uma Ameaça à Saúde Humana e Ambiental. Produção de Dibenzodioxinas e de

Dibenzofuranos Policlorados";

Pág. 10: A legenda correcta da Figura 2 é: Estrutura geral dos (a) **o** – clorofenóis; (b) **o** – clorofenolatos;;

Pág. 57: O "Comentário sobre Analytical Chemistry" é da autoria da Prof. Filomena Camões da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

n o t í c i a s s p q

XVII Encontro Nacional da SPQ – "A Química nas Interfaces"

Vai realizar-se nos dias 1, 2 e 3 de Março de 2000 o XVII Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química. O Encontro terá lugar no Instituto Superior Técnico, em Lis-

boa, e será subordinado ao tema "A Química nas Interfaces". Este tema é propositadamente vasto e indefinido. A dimensão é-lhe conferida pela natureza multifacetada da química. A "definição" já está em marcha....

Quer colaborar? Fazer sugestões?

Acceptam-se e mais, agradeçam-se.

Ana Margarida Martins
Centro de Química Estrutural
Complexo I, I.S.T.
Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa
E-mail: spq2000@ist.utl.pt

Aniversários da Química

A compilação de datas de aniversários de acontecimentos ligados à história da Química feita

pelo Dr J W van Spronsen para a "FECS Working Party on the History of Chemistry" está dispo-

nível na página Internet da FECS com o endereço <http://www.chemsoc.org/gateway/fecshistor->

yevent.htm. Tentaremos reproduzir essa compilação no próximo número (se houver espaço...).

Primavera na FECS!

A Federação das Sociedades Químicas Europeias é ainda pouco conhecida dos químicos portugueses embora esteja a desenvolver um trabalho de harmonização entre as diversas sociedades nacionais que é particularmente importante para as sociedades mais pequenas como a portuguesa.

Uma área onde a evolução está a ser muito rápida é a consolidação das revistas científicas europeias e a SPQ é já sócia da "Chemistry, an European Journal" do "European J. of Organic Chemistry" e do "European J. of Inorganic Chemistry". Lembro que no caso das duas revistas especializadas a nossa cota e direito de intervenção editorial depende do número de artigos que os químicos portugueses lá publicam nos próximos anos!

O endereço da FECS na internet é <http://www.chem.soc.org/gateway/fecs.htm>.

Na reunião de Março da Comissão Executiva da FECS foram discutidos diversos assuntos, alguns em preparação da Assembleia Geral de Setembro próximo. Diversas divisões e grupos de trabalho apresentaram os seus relatórios onde transparece uma actividade intensa. O grupo de trabalho de Electroquímica pediu a sua classificação como Divisão.

Divisão da Química Analítica

Divisão de Educação em Química
Divisão de Química Alimentar
Divisão de Química Organometálica

Grupo de Trabalho de Química e o Ambiente

Grupo de Trabalho de Química Potencial

Grupo de Trabalho de Conservação da Herança Cultural

Grupo de Trabalho de Electroquímica

Grupo de Trabalho de História da Química

No ano de 1999 o patrocínio da FECS foi atribuído às seguintes reuniões:

Título: SAC 99: Analytical Science into the next Millennium
Website:

<http://www.dcu.ie/chemistry/sac99/sac99.html>

E-mail: SmithM@ccmail.dcu.ie

Título: Euro-Food-Chem 10

Website:

<http://www.mtesz.hu/tagegy/mete/eufoodc1.htm>

E-mail: mail.mete@mtesz.hu

Título: First International Symposium on "Atmospheric Reactive Substances (ARS)"

Website: <http://www.uni-bayreuth.de/ARS>

E-mail: ars@uni-bayreuth.de

Título: Separation and Characterization of Macromolecules

Website:

<http://www.savba.sk/polymer/Conferences/confer.htm>

E-mail: upolder@savba.sk

Título: 13th FEChem

Conference on Organometallic Chemistry

Website:

<http://www.fechem99.fc.ul.pt/>

E-mail: i17@alfa.ist.utl.pt

Título: 5th European

Conference on Research in Chemical Education

Website:

<http://www.uoi.gr/confsem/ecrice5>

E-mail: gtseper@cc.uoi.gr

Título: EuroResidue IV

Website:

<http://www.rikilt.dlo.nl/euroresidue/htm>

E-mail: euroresidue@rivm.nl

Título: 7th Conference on Chemistry & the Environment "Trace Metal Speciation in the Aquatic Environment"

Website:

www.geocities.com/CapeCanaveral/Lab/8007/fecs2000.htm

E-mail: fecs-conf@fc.up.pt

A comissão responsável pelas conferências EUCHEM é agora parte da FECS e está a ser reorganizada e revitalizada. Estas reuniões deverão ter alto nível, pequena dimensão (cerca de 100 participantes) e dar uma oportunidade a jovens investigadores.

A chegada do ano 2000 vai ser celebrada com a publicação de 100 químicos europeus de impacto universal nos últimos

três séculos. As propostas das sociedades nacionais (que se manterão confidenciais) vão ser consideradas pelo grupo de trabalho da História da Química e deverão ser submetidas à Assembleia Geral da FECS em Setembro.

É uma escolha difícil! Embora as propostas recebidas não tivessem sido apresentadas à comissão executiva, soube-se que sociedades nacionais como a britânica e a alemã excluíram alguns dos seus Nobéis nacionais. A proposta da SPQ não contém nomes portugueses por entendermos improvável que algum dos nossos tenha visibilidade para chegar à lista dos génios. Mesmo assim alguns nomes chegarão ao grupo de trabalho para que este lhes possa dar a atenção devida.

Na importante área de sensibilização da população em geral para a Ciência, foi discutida a dificuldade que as tentativas feitas têm encontrado. Nesta área recomendo o livro que acaba de ser editado pelo Royal Society of Chemistry "The ages of the Molecule", um livro escrito por jovens químicos mas totalmente reescrito por jornalistas para que a linguagem seja bem aceite por um público alargado.

José Gomes Ferreira

Reunião da Comissão Executiva da FECS

Bruxelas, 24 de Março de 1999

A reunião decorreu das 9 às 17h30m com um intervalo de uma hora para o almoço de modo a poder cobrir uma longa ordem de trabalhos de 25 pontos. Refiro-me aqui aos pontos que me parecem mais relevantes do nosso ponto de vista.

a) Reuniões do Presidente da FECS com organizações regionais de outras partes do mundo (América do Norte, Ibero-América, Ásia) têm ocorrido no passado sem grandes resultados. A próxima será em Berlim, em 15 de Agosto, por ocasião do congresso da IUPAC.

b) Discutiu-se a proposta de um prémio FECS, tendo sido decidido elaborar um regulamento para "o melhor poster" em reuniões patrocinadas pela FECS.

c) Os 100 maiores Químicos Europeus. Foram recebidas propostas de cerca de 30 sociedades nacionais (que se manterão confidenciais), que foram transmitidas ao grupo de trabalho sobre a História da Química com o pedido de elaboração de uma lista (não ordenada) de 100 nomes com a máxima diversidade geográfica. Esta proposta será analisada pela Assembleia Geral da FECS em Helsínquia, em Setembro.

d) "Public Appreciation of Science". Foram discutidos os esforços feitos e as estratégias seguidas em diversos países e o seu relativo insucesso.

e) Conferências EUCHEM. A comissão EUCHEM está agora completamente absorvida na FECS. Foi discutida a estratégia para aumentar o prestígio destas conferências. Serão reuniões com cerca de 100 participantes e dando oportunidades aos jovens. Será elaborada uma proposta de comissão a submeter à próxima assembleia geral.

f) Foram apresentados os relatórios de actividades das várias divisões e grupos de trabalho:

Divisão de Química Analítica
Divisão de Educação em Química
Divisão de Química Alimentar
Divisão de Química Organometálica

G.T. de Química e o Ambiente
G.T. de Química Potencial
G.T. de Conservação e Herança Cultural
G.T. de Electroquímica
G.T. de História da Química

g) Foi discutida a pretensão do grupo de trabalho de Electroquímica ganhar o estatuto de Divisão, o que será submetido à próxima Assembleia Geral embora haja ainda que satisfazer o requisito de que a Divisão deverá organizar uma euroconferência de dois em dois anos.

h) Será submetida à Assembleia Geral a proposta de criação de um grupo de trabalho sobre Química Nuclear e Radioquímica.

i) "European Chemist". Os representantes da Royal Society of Chemistry e da Gesellschaft Deutscher Chemiker apresentaram as suas posições em relação a este empreendimento. Não é ainda claro qual será a decisão final considerando os elevados custos e o impacto sobre as suas outras posições. A partir do próximo Outono serão postos na Internet os trabalhos preparados para aquela revista e a sua utilização por outras sociedades é possível.

j) Foi discutida a revisão da lista de graus nacionais com direito à qualificação de Química Europeu e ainda o impacto incerto deste título no mercado de trabalho.

k) FECS lecture: a lição FECS de 1999 será apresentada pelo prémio Nobel Sir John Walker com o título "How ATP is made" no Congresso GDCH/IUPAC em Berlim.

l) Foi apresentada uma carta assinada pelo Prof. M. Gasic na qualidade de Presidente da Sociedade Química Sérvia pedindo a admissão na FECS. A discussão foi adiada para obter previamente vários esclarecimentos.

m) Foram circulados o livro e revista seguintes:

"The Age of the Molecule", R.S.C., um livro de excelente apresentação escrito por jornalistas com base em textos originais de jovens químicos.

"Green Chemistry", vol. 1, nº 1, Feb.99, R.S.C.

"Chemie studieren, was sie wissen solten", um peque-

no livro destinado a estudantes do secundário cuja tradução deveria ser considerada pela SPQ.

n) O Dr. Barrie Mc Sweeney fez uma apresentação sobre o programa "Improving the Human Reserch Potencial and Socio-Economic Knowlwdge Base". Os interessados em obter informação sobre o apoio a programas de doutoramento poderão contactá-lo directamente na Comissão Europeia.

o) Conferências FECS em 1999:

SAC 99: Analytical Science into the next Millenium

25-30 Julho, 1999, Dublin, Irlanda (evento nº 228)

Euro-Food-Chem 10

22-24 Setembro, 1999, Budapeste, Hungria (evento nº 234)

First International Symposi-

um on "Atmospheric Reactive Substances (ARS)"

14-16 Abril, 1999, Bayreuth, Alemanha (evento nº 237)

Separation and Characterization of Macromolecules

4-9 Julho, 1999, Bratislava, Eslováquia (evento nº 238)

13th FEACHEM Conference on Organometallic Chemistry

29 Agosto-3 Setembro, 1999, Lisboa, Portugal (evento nº 239)

5th European Conference on Research in Chemical Education

21-25 Setembro, 1999, Ioannina, Grécia (evento nº 241)

EuroResidue IV

8-10 Maio, 2000, Veldehoven, Holanda (evento nº 236)

7th Conference on Chemistry & the Environment "Trace Metal Speciation in the Aquatic Environment"

27-30 Agosto, 2000, Porto, Portugal (evento nº 240).

n o t i c i á r i o g e r a l

Comissão de Avaliação nomeada pela Federação das Universidades Portuguesas avalia licenciaturas em Bioquímica

Resumo do Relatório da Visita Institucional à Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa - Licenciatura em Bioquímica

A Licenciatura em Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa teve início em 1982, tendo por base a experiência docente no ramo de Química Orgânica da Licenciatura em Bioquímica e a actividade de investigação desenvolvida a partir de 1935. Da responsabilidade do Departamento de Química (presentemente Departamento de Química e Bioquímica), este curso, em que ingressam anualmente cerca de 35 alunos, tem uma forte componente na área da Química, contando também com a colaboração dos Departamentos de Matemática, Estatística e Investigação Operacional, Física, Zoologia e Antropologia e Biologia Vegetal.

É de salientar o esforço, e sucesso, na angariação de colaboradores de outras instituições, quer ao nível de docência efectiva, quer na formação do corpo docente do núcleo de Bioquímica. Esta atitude de grande abertura, e realismo, acelerou a

consolidação da Licenciatura. Em 1994 o seu plano curricular foi reformulado, passando a ter a duração de 5 anos, permitindo assim que os seus alunos passassem a aproveitar plenamente o sucesso de um ano inteiramente dedicado ao Estágio.

É de salientar que a visita de avaliação se realizou a poucos meses da prevista mudança de instalações, para um novo e amplo espaço departamental, que vai permitir colmatar muitas das presentes deficiências, ao nível das instalações laboratoriais para ensino e investigação. Seria, portanto, de reduzido interesse construir este relatório tendo por base uma visão estática do presente, tendo-se, portanto, optado por uma apreciação que tem, fundamentalmente, em atenção a situação que vai prevalecer ao longo dos próximos anos.

1 - Instalações

1.1 - Biblioteca

Na Biblioteca departamental existem algumas revistas específicas de Bioquímica, escolhidas de molde a complementar as já existentes na área geográfica de Lisboa. Existem também os livros de texto recomendados pelos docentes.

1.2 - Laboratórios e salas de aula

A presente insuficiência de laboratórios será condignamente resolvida a curto prazo.

1.3 - Equipamentos e colecções didácticas

O equipamento existente satisfaz as exigências didácticas. É de salientar a possibilidade dada aos alunos para utilização de algum equipamento sofisticado, normalmente só facultada a alunos de pós-graduação.

1.4 - Infra-estruturas de apoio

Mais uma vez a entrada em funcionamento do novo edifício departamental irá colmatar algumas deficiências, nomeadamente, ao nível de salas de estudo e apoio informático para os alunos.

2 - Estrutura e Organização do Curso

2.1 - Objectivos

A Licenciatura em Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa tem já o que podemos considerar ser uma história longa durante a qual os seus responsáveis têm operado as devidas alterações curriculares de forma a actualizá-la convenientemente.

Os objectivos apontados surgem como adequados.

É manifesta a preparação e predisposição dos alunos para seguirem uma carreira de investigação, notando-se nesta área

grande sucesso, aliás a nível internacional.

A actual estrutura do curso proporciona uma sólida preparação básica em Matemática, Física e Química, que fornece uma óptima base para a excelente formação em Bioquímica atingida pelos licenciados, nomeadamente após o estágio anual com que terminam o curso. A qualidade dos resultados obtidos durante os estágios é certificado pelo facto de vários alunos conseguirem ser co-autores, aparecendo mesmo como primeiros autores, de artigos publicados em boas revistas internacionais.

2.2 - Metodologia do ensino

As cadeiras da responsabilidade do Departamento de Química, em particular do núcleo de Bioquímica, incluem uma forte componente de ensino experimental.

É nítida a desadequação do peso das cadeiras de Biologia e Microbiologia, embora a situação esteja a ser estudada e, espera-se, em vias de ser corrigida, pelo menos na área da Biologia. A situação é, particularmente, grave uma vez que a Biologia não é uma disciplina obrigatória para entrar no curso. Torna-se evidente uma série de dificuldades na coordenação pedagógica destas áreas disciplinares com os departamentos envolvidos que

acaba por prejudicar a preparação dos alunos. Também se considera importante que as áreas da Genética Molecular e da Imunologia sejam reforçadas.

2.3 - Actualização científica

As matérias leccionadas encontram-se em permanente actualização, nomeadamente, na adaptação às matérias do ensino secundário.

A necessidade de melhorar a formação nas Humanidades foi referida por muitos alunos. Por outro lado, as áreas de Microbiologia, Biofísica Molecular e até Bioquímica beneficiariam com cadeiras de opção (algumas mesmo obrigatórias) em áreas emergentes (Diversidade Biológica, Biologia Estrutural Metabolismo Secundário e Regulação), como aliás foi salientado pelos responsáveis do curso.

2.4 - Integração de matérias

Notam-se algumas distorções, nomeadamente, na ênfase relativa dada a algumas áreas da Biologia.

Foram também assinalados vários exemplos de repetições de matérias e aulas práticas que, no entanto, parecem estar a ser resolvidas.

2.5 - Avaliação e rendimento

Regista-se um bom rendimento de aprovação dos alunos na grande maioria das disciplinas a que não serão estranhas as elevadas notas de acesso registadas, bem como o facto de esta licenciatura de Bioquímica ser a primeira opção para a grande maioria dos alunos. No entanto, há casos de rendimento menos adequado, como é o caso das cadeiras de Física, em que os alunos questionam a adequação das aulas práticas.

3 - Qualidade dos Docentes

3.1 - Qualidade científica e sua formação

Inquestionavelmente uma equipa de bom nível pedagógico. De realçar a preocupação na integração de assistentes em boas equipas de Investigação e em

áreas complementares bem como os óptimos currículos dos últimos Professores Auxiliares contratados para o Núcleo de Bioquímica.

O aspecto mais negativo verifica-se a nível da distribuição de lugares de Quadro neste Núcleo que não inclui nenhum Professor Catedrático e possui unicamente dois Professores Associados. Será indispensável corrigir esta distorção a curto prazo.

4 - Pós-graduação

4.1 - Enquadramento

Embora alguns docentes participem em Mestrados e ensino de pós-graduação de outras instituições, não foi ainda desenvolvido qualquer curso de Mestrado próprio. Também o número de doutoramentos supervisionados pelos docentes do Núcleo é limitado. É importante que o envolvimento do corpo docente no domínio da pós-graduação seja fortemente aumentado, acompanhando o melhoramento das condições de trabalho resultantes da disponibilização de novo espaço, prevista para breve¹.

4.2 - Metodologias de ensino

Nada a acrescentar.

4.3 - Formação contínua

Actividade na orientação de docentes para as Provas de Aptidão Pedagógica,

organização de seminários e de ciclos de conferências.

4.4 - Mestrados

Inexistente¹ (vd. 4.1.)

4.5 - Doutoramentos

Doutoramentos dos assistentes inseridos em bons grupos de investigação exteriores em áreas complementares das existentes na Faculdade.

4.6 - Publicações, patentes, etc.

Produção irregular, havendo alguns docentes com elevada produção de artigos em revistas conceituadas.

5 - Visão do aluno

5.1 - Que pensam os alunos da estrutura do curso?

Os alunos estão de acordo com a nova estrutura do curso

na sua generalidade. Estão satisfeitos e mostram um elevado sentido de equipa, quer entre si, quer com os seus professores. Têm um elevado sentido de auto-confiança e sentem que o curso os prepara correctamente.

É de salientar o enorme envolvimento dos alunos, nomeadamente, através das suas críticas construtivas e da sua colaboração para o enriquecimento dos planos e conteúdos curriculares.

5.2 - Que pensam os alunos dos docentes?

Os comentários são globalmente muito positivos.

5.3 - Que pensam os alunos das saídas profissionais?

Na sua generalidade os alunos consideram-se bem preparados para iniciar uma carreira de investigação. No entanto, referem a dificuldade de o fazer na sua Faculdade, referindo a dificuldade de para isso obter bolsas.

Alguns alunos consideraram que seria importante haver mais contacto com elementos da Indústria, quer para os motivar, quer para valorizar o curso perante possíveis empregadores.

Sugerem algumas actividades (tais como Seminários industriais e a realização de Mesas Redondas) que, se implantadas, poderiam ajudar a validar o curso nesta área².

Foi também chamada a atenção para a importância do reconhecimento do curso pelo Ministério da Educação de molde a alargar as possibilidades de prestação de serviço docente nos anos mais avançados do Ensino Secundário.

6 - Inserção do curso na comunidade

Verifica-se óptima aceitabilidade dos estagiários e licenciados do curso em importantes grupos de investigação nacionais e estrangeiros.

7 - Comentário de síntese

Em síntese, verifica-se que a Licenciatura em Bioquímica da Faculdade de Ciências da Uni-

versidade de Lisboa tem um elevado nível. Atraindo alunos muito motivados e de elevada qualidade, proporciona-lhes uma sólida formação básica e excelente preparação laboratorial e científica em Bioquímica.

Embora presentemente com grandes limitações infra-estruturais, o início de actividades em novo edifício departamental, previsto para meados de 1999, irá, seguramente, permitir colmatar várias lacunas a nível de salas laboratoriais para o ensino dos alunos e investigação dos docentes.

A título de recomendações, quer aos responsáveis directos por este curso, quer às autoridades académicas de que dependem, julga-se importante referir os seguintes pontos:

i) Verifica-se um óbvio défice de professores de Quadro dois professores associados e nenhum professor catedrático! (vd.3.1),

ii) Verifica-se grande dificuldade na interligação pedagógica com outros departamentos. (vd. 2.3 e 2.4).

iii) Recomendam-se alguns ajustes no conteúdo e plano curricular que poderão, mais adequadamente, responder ao rápido desenvolvimento desta área científica. (vd. 2.3, 2.4 e 2.5)

iv) Verifica-se nos alunos o interesse de que o curso seja mais valorizado em termos de saídas profissionais para o Sector Produtivo. (vd. 5.3 e 6).

v) Recomenda-se que aos licenciados seja possibilitada a prestação de serviço docente nos anos mais avançados do Ensino Secundário. (vd. 5.3).

¹ Entretanto foi já elaborada uma proposta de criação de um Mestrado em Bioquímica com dois ramos de especialização: Bioquímica Aplicada e Investigação Científica.

² A FCUL tomou já algumas medidas neste sentido, nomeadamente com a criação de encontros denominados "Loja de Emprego".

Sociedade Portuguesa de Biofísica Simulation of Biological Processes. Practical Approaches

2nd Short course, Santarém,
2-3 Outubro 1999

O objectivo deste curso é dar uma visão geral das técnicas de simulação usadas em ciências biológicas. O curso é orientado

para pessoas que trabalham nas áreas de Bioquímica, Biologia, Química e disciplinas associadas, dando mais ênfase à aplicação dos métodos do que à sua base teórica. As palestras contidas neste curso versarão temas tão

diversos como simulação de dinâmica molecular (clássica e mista clássica-quântica), interacções moleculares, métodos electrostáticos contínuos, previsão de estrutura de proteínas, organização membranar, sistemas de

reação-difusão, simulação metabólica e modelação do sistema imunológico.

Informações: C. M. Soares
(Fax: 01/4411277;
claudio@itqb.unl.pt;
www.itqb.unl.pt/~biophysics)

Perfil da Química, da Engenharia Química e da Biotecnologia*

O texto aqui apresentado é parte integrante do Perfil da Química, Engenharia Química e Biotecnologia, sendo produto de uma reflexão sobre as oportunidades de desenvolvimento destas áreas, realizada por um grupo de peritos, coordenado pelo Professor Doutor José Artur Martinho Simões e constituído pelos Professores José Ferreira Gomes, José Cavaleiro, José Figueiredo e Manuel Nunes da Ponte.

Perfilar uma área científica envolve riscos semelhantes ao delinear de um rosto: os traços podem sair demasiado ligeiros, tornando a pessoa irreconhecível, ou podem ser fortes mas distorcidos, resultando numa caricatura. Além disso, um perfil, por melhor que seja a sua qualidade, não é um retrato - depende muito da visão do artista, da sua escola, das suas preferências.

O texto que se segue procura traçar o perfil das áreas da Química (Q) e da Engenharia Química e Biotecnologia (EQB), em Portugal. É o resultado da análise realizada por um painel constituído por 5 professores e investigadores universitários.

Essa análise teve como ponto de partida os relatórios de avaliação de unidades financiadas pelo Programa Plurianual, publicados em 1996, em especial os dos painéis que avaliaram as unidades então classificadas nas áreas de Química e de Engenharia Química e Biotecnologia, bem como os dados estatísticos compilados e tratados pelo Observatório das Ciências e Tecnologias. Sublinha-se, no entanto, que estes dados estatísticos abrangem um universo mais vasto, incluindo unidades do sector privado e de laboratórios do estado, que não foram incluídos no processo de avaliação mencionado e, por isso, não foram abrangidos especificamente nesta análise. Acredita-se, no entanto, que as conclusões gerais se mantêm.

Embora as fontes referidas tenham um interesse inegável para uma reflexão sobre o "estado" das áreas em causa, o perfil que agora é apresentado reflecte também, em boa medida, a vivência, a experiência profissional, a visão científica, a opinião crítica dos cinco membros do painel. Não se procurou, portanto, traçar um perfil meramente

baseado em factos (avaliações) e em dados, nem tão-pouco se buscou um possível consenso entre o painel e a comunidade científica. Por outras palavras, não se tentou evitar a polémica.

No seguimento do exercício referido, o painel entendeu sugerir algumas medidas destinadas a reforçar o que tem qualidade e a corrigir o que pareceu menos bom. Estas sugestões vêm integradas no texto, mas, para facilidade de leitura, aparecem resumidas no final.

A organização científica

Para que a actividade científica possa florescer, é necessário manter um sistema que a suporte de forma adequada. Nas últimas décadas realizaram-se várias experiências de organização científica em Portugal. A que agora vivemos assenta no conceito de unidades de investigação, na maioria designadas por centros ou institutos, cuja actividade é financiada por programas plurianuais e através de projectos submetidos por equipas dessas unidades.

A primeira pergunta que importa fazer é se o sistema de organização científica é o mais adequado no que respeita à Química e à Engenharia Química e Biotecnologia. Para respondermos há que ter em conta que, por exemplo, cerca de 80% dos investigadores nas áreas da Química e da Engenharia Química são oriundos do ensino superior, verificando-se idêntica percentagem relativa à contribuição deste sector de execução para as despesas em actividades de I&D. Na área da Biotecnologia, o ensino superior contribui com cerca de 50% dos investigadores. É pois evidente que a organização científica universitária é crucial para garantir a qualidade da investigação nestas áreas, em Portugal. Assim, embora não caiba no âmbito deste documento uma discussão aprofundada da organização científica universitária, é oportuno apontar alguns factores que devem ser repensados pelas instituições de ensino superior e pelas tutelas políticas do Ensino Superior e da Ciência e Tecnologia.

A malha científica universitária mais relevante, pelo menos nas áreas da Química e da Engenharia Química e Biotecnologia, é baseada no grupo. Um grupo é

uma associação espontânea de investigadores, não apenas com fortes interesses científicos comuns, mas frequentemente com grandes afinidades pessoais. Na esmagadora maioria dos casos, os investigadores de um grupo pertencem a um dado departamento, embora existam alguns (poucos) grupos interdepartamentais ou mesmo interinstitucionais. A dimensão dos grupos em Q e em EQB varia entre três ou quatro pessoas e algumas dezenas.

As interacções entre os vários grupos surgem, também, de forma espontânea, perante grandes afinidades científicas ou, frequentemente, perante problemas que requerem colaboração instrumental especializada. Em Portugal, nas áreas em análise, verificam-se algumas situações de colaboração inter-grupos e um grande número de colaborações com grupos estrangeiros. Sendo a internacionalização um factor muito positivo da Q e EQB portuguesas, é lamentável e algo surpreendente constatar-se que, em geral, existe uma mais fraca interacção entre grupos nacionais e, até, entre grupos pertencentes à mesma instituição.

Criar sinergias através do estímulo das relações inter-grupos poderá ter sido uma razão válida para fomentar a organização científica em vigor entre nós e baseada sobretudo em centros e em institutos. O embrião da actual organização científica em centros e institutos de investigação foi o Programa Ciência. A forma como os grupos de investigação se associaram para se apresentarem a financiamento nesse programa variou fortemente, dando origem a uma organização científica de grandes contrastes e variabilidade a nível nacional. No entanto, o que se verificou na prática, em alguns casos, não foi uma associação espontânea de grupos (fundada em afinidades ou complementaridades científicas), mas uma associação de carácter essencialmente "comercial". Basta consultar os relatórios da avaliação de unidades financiadas pelo Programa Plurianual para confirmar este facto. Em particular, a investigação no domínio específico da Engenharia Química ficou muito diluída, levando mesmo o painel, como referido mais adiante, a considerar que a

área está sub-representada em Portugal.

Acresce que os centros/institutos que apareceram em 1994 envolveram a criação de estruturas organizativas próprias para gerir o seu funcionamento (incluindo a gestão financeira), tendo à cabeça um coordenador científico. Esta figura, que, no caso de um grupo, surge de forma natural, não tem habitualmente, na unidade, um papel cientificamente relevante - é apenas um mero gestor de recursos. Mas o problema maior trazido pela criação das unidades é que, no âmbito do ensino superior, onde os investigadores se integram em departamentos, muitas daquelas estruturas são, claramente, um factor de perturbação na já perturbada organização universitária. Pode questionar-se a necessidade de estruturas novas, que envolvem (ainda) mais actividades de gestão para os investigadores, aumentam a entropia das "afiliações", e, mais do que tudo, consagram uma política de divórcio entre docência e investigação. Na Universidade, as actividades de investigação e de docência são indissociáveis e daí a riqueza de ambas. Reconhece-se que, em alguns casos, onde prevaleceu a lógica científica da unidade, os inconvenientes apontados foram contrabalançados pelo melhor funcionamento dos grupos associados.

Admitindo que prevalece a actual organização científica, centrada nas unidades, deverá ser ponderada a reorganização destas - o que, aliás, é previsto pela regulamentação em vigor. As unidades devem ser encorajadas a adaptar-se à sua realidade, aproveitando as sinergias para a produção de investigação e de serviços de pós-graduação. Todos os financiamentos devem ser neutros quanto às dimensões das unidades e quanto ao tipo de instituição de acolhimento. As agências financiadoras devem reconhecer a realidade de que todos os investigadores estão ligados por um contrato de trabalho a outra instituição, normalmente de ensino superior, e, como tal, devem: (1) incentivar os investigadores a fazer o duplo reconhecimento, à instituição a que estão ligados por contrato e à Unidade através da qual são financiados supletivamente; (2) reconhecer a formação

avançada (mestrados e doutoramentos) como um dos produtos, porventura o mais importante, do financiamento da investigação científica e incentivar a que se estabeleçam redes de unidades colaborando em mestrados e em programas de doutoramento; (3) reconhecer que a maioria das unidades de investigação estão alojadas em espaços que são propriedade das universidades e por elas mantidos.

É geralmente reconhecida a dificuldade resultante de todo o pessoal investigador das unidades o ser em tempo parcial, por exercer também funções docentes, geralmente de graduação. A situação poderia melhorar muito se fosse instituído um sistema de sabáticos prolongados (por exemplo, 3 anos), que permitisse a dedicação plena à investigação sem o risco grave de criar um quadro permanente onde os investigadores permaneceriam muito para além do seu período produtivo. Neste quadro, o financiamento seria usado pelas instituições de origem — as universidades — para fazer a substituição do docente em falta.

Parece (mas não é) trivial recordar-se que uma das características importantes de uma boa política de organização científica é, simplesmente, a de proporcionar "paz de espírito" aos investigadores. A disponibilidade para ter boas ideias, executar boas experiências, escrever artigos que tenham impacto na comunidade científica, não se compadece com um sistema onde proliferam actividades de gestão e de docência. A "paz de espírito" não significa falta de exigência na avaliação, por parte das agências financiadoras, da qualidade e quantidade da produção científica. Mas, como acima se referiu, implica não envolver os mesmos investigadores em várias estruturas, multiplicando tarefas de gestão e criando separações artificiais entre investigação e docência. Em resumo, uma política científica no Portugal do presente não deve ser alheia à organização universitária e vice-versa.

A aparente separação entre políticas de ensino e de investigação poderá estar na origem de um dos problemas mais graves sentidos por muitas áreas da nossa comunidade científica. Referimo-nos à situação deplorável das bibliotecas da maioria (se não da totalidade) das nossas instituições. O aumento das

potencialidades e da utilização de meios informáticos contribuirá para minorar o problema, mas o essencial (assinatura de revistas científicas e aquisição de publicações não-periódicas) exige investimentos significativos, e, mais do que tudo, requer vontade política. Na área da Química não é hoje possível, em Portugal, ter acesso fácil a muitas publicações relevantes — o que claramente se reflecte na produtividade científica. Embora estejam em curso algumas iniciativas individuais para tentar esboçar esquemas de racionalização do sistema de bibliotecas científicas em Portugal e para estimar o investimento que nos conduza, pelo menos, ao limiar do satisfatório, acreditamos que apenas órgãos próximos do poder central, ou mesmo governamentais, poderão ponderar e concretizar medidas convenientes. Em nossa opinião, uma dessas medidas poderá ser a criação de uma rede de duas ou três (uma que fosse) superbibliotecas, cujo funcionamento eficaz melhoraria bastante a situação presente e, também, a médio prazo, conduziria a poupanças a nível geral. Note-se que alguns indicadores sugerem já que a informação em suporte electrónico poderá vir a ser mais cara que a de suporte tradicional, pelo que as esperanças que alguns parecem pôr nesta revolução tecnológica não será alibi para o escandaloso desinvestimento real que o país está hoje a fazer nas suas bibliotecas!

Para concluir esta breve apreciação sobre a organização científica em Portugal (tendo sempre os olhos postos nas áreas em análise), desejamos sublinhar um aspecto que continua a afectar negativamente a qualidade e a diversidade da nossa investigação e que resulta, pelo menos em parte, da actual legislação universitária. Referimo-nos à fraca mobilidade dos nossos investigadores. Não vale a pena alongarmo-nos em considerações sobre os inconvenientes deste facto. Basta referir que o imobilismo, aliado à "clonagem" científica, fruto da obrigatoriedade de contratação, praticamente para a vida, dos assistentes que terminam o doutoramento, tem distorcido, nas últimas décadas, alguns dos melhores departamentos universitários nas áreas da Química e da Engenharia Química e Biotecnologia. É necessário estimular-se a mobilidade dos investigadores e dos

docentes universitários, criando incentivos e regras. Um desses incentivos poderá ser estimular fortemente as relações inter-grupos. Reconhece-se, por outro lado, que a evolução do panorama dos quadros universitários (onde a figura de assistente caminha, a passos largos, para a extinção — pelo menos nas áreas das ciências exactas e naturais e também na Engenharia Química), bem como a multiplicação de bolsas para estudantes de doutoramento, muito poderão contribuir para fomentar a mobilidade e a diversidade. Certamente que ainda se verificam situações que é necessário combater: não são raros os recém-doutorados que solicitam bolsas de pós-doutoramento para trabalharem com o seu ex-supervisor de doutoramento. Mas importa salientar que estes casos resultam da escassez de oferta de emprego adequado para muitos jovens doutorados. O panorama da indústria química em Portugal não é animador, no que respeita ao seu grau de inovação, e não se reconhece vontade ou capacidade de as novas instituições de ensino superior contratarem jovens doutores. A qualidade dos institutos politécnicos muito beneficiaria se esse excelente manancial de recursos humanos fosse devidamente aproveitado. E, claro, o mesmo se poderia dizer da maioria das universidades privadas, que continuam a ter uma estratégia de desenvolvimento puramente comercial.

O perfil da Química em Portugal

P. W. Atkins, um dos mais famosos autores de livros didácticos e de divulgação científica da actualidade, escreveu, na introdução de uma das suas obras (*Molecules, Scientific American: New York, 1987*): "When you hold this book you are holding molecules. When you drink coffee you are ingesting molecules. As you sit in a room you are bombarded by a continuous storm of molecules. When you admire the color of an orchid and the textures of a landscape you are admiring molecules. When you savor food and drink you are enjoying molecules. When you smell decay you are smelling molecules. You are clothed in molecules, you eat them, and you excrete them. In fact you are made of molecules". A importância da Química na sociedade é bem vincada nestas

afirmações. Sendo a ciência que estuda as moléculas e como é que moléculas se transformam noutras moléculas, e embora possua uma vida e cultura próprias, a Química tem um impacto crescente em muitas das áreas científicas e tecnológicas, em particular, nas Ciências da Saúde, nas Ciências da Terra e do Espaço, nas Ciências Agrárias, nas Ciências da Vida, nas Ciências e Engenharia dos Materiais, nas Ciências do Mar, e, evidentemente, na Engenharia Química e Biotecnologia.

A Química é, pois, uma área fundamental para muitos outros domínios científicos e tecnológicos. E seguramente que é exercida por um elevado número de investigadores que se classificaram nessas outras áreas. Provavelmente, o número total de doutorados que trabalhavam de facto em Química em 1995 seria mais do dobro das menos de três centenas de doutorados recenseados pelo Observatório das Ciências e das Tecnologias. Aliás, é interessante notar que, de acordo com os relatórios de avaliação de unidades de investigação, por exemplo na área das Ciências e Engenharia dos Materiais, entre as 15 avaliadas, 11 têm actividades fortes ou muito fortes na área da Química. No caso das Ciências da Saúde, das 33 unidades avaliadas, 20 realizam investigação onde a componente Química é dominante ou, no mínimo, relevante. Algumas destas últimas unidades utilizam a designação "Biologia Molecular" para descrever um dos domínios em que estão envolvidas. Biologia Molecular é um ramo da Bioquímica.

De acordo com os dados do Observatório das Ciências e das Tecnologias, mais de metade (55%) dos projectos de I&D em Química (dados de 1995) têm como objectivo a "promoção geral dos conhecimentos", sendo as restantes latias significativas atribuídas à "promoção da produtividade e das tecnologias industriais" (23%), à "exploração e aproveitamento do meio natural e protecção do meio ambiente" (12%) e à "saúde humana" (10%). Sem pôr em causa a correcção da leitura das fontes (projectos declarados pelas unidades no IPCTN 95), parece-nos francamente exagerada a segunda destas fracções, subestimando a primeira. De facto, atendendo a que, como foi referido acima, o peso do ensino superior nas activida-

des de investigação em Química é cerca de 80%, e que, na universidade, serão relativamente escassos os grupos que se afastem do que habitualmente se designa por "investigação motivada pela curiosidade", é provável que os proponentes de alguns projectos tenham distorcido deliberadamente a sua classificação em termos de objectivo socio-económico, com o propósito de procurar melhores condições de financiamento. Esta atitude correspondeu a uma moda, que se julga ultrapassada, de aparente menosprezo pela investigação "fundamental".

Em Portugal, é nos grupos que realizam "investigação motivada pela curiosidade" que se encontra trabalho de maior qualidade, de nível internacional, nas diversas áreas da Química. É provável que uma fracção significativa desse trabalho, ou das metodologias experimentais nele envolvidas, encontrasse aplicação útil em tecnologias e assim contribuisse ainda mais para o nosso "desenvolvimento sócio-económico". Embora, como se referiu acima, a indústria química portuguesa seja pouco fértil em inovação, acreditamos que é possível melhorar a sua interacção com grupos de investigação. Com este objectivo têm aliás surgido, nos últimos anos, algumas instituições vocacionadas para estimular essa ligação, tendo conseguido bons resultados a nível de uma dada universidade ou faculdade. No entanto, há que procurar vias mais globais e, talvez, mais fecundas. Por exemplo, quantos trabalhos realizados em laboratórios de Química, em Portugal, poderiam originar patentes? Quantos trabalhos de "investigação fundamental" ou quantas metodologias experimentais poderiam ter impacto na actividade produtiva? Não é, por certo, o investigador, que habitualmente terá capacidade de reconhecer esses potenciais. Apenas um organismo onde a informação seja coligida, digerida e difundida, o poderia fazer. Não se trataria, contudo, de uma instituição de funcionamento centralizado, produzindo inquéritos e formulários, mas antes de um organismo "vivo", constituído por especialistas que permanentemente visitassem laboratórios e empresas, procurando descobrir, através de contactos informais com investigadores e empresários, pontos de interesse comum.

A Química está tradicionalmente dividida em cinco áreas: Bioquímica, Química Analítica, Química-Física, Química Inorgânica e Química Orgânica. A primeira questão a que importa responder é se esta regionalização deve ser tida em conta no breve perfil que pretendemos traçar. A Ciência tem cada vez mais um carácter multidisciplinar, imposto pela complexidade crescente dos problemas estudados. Essa complexidade transcende frequentemente o âmbito de um único domínio científico, exigindo a intervenção de vários especialistas, que trabalham associados num grande objectivo comum. Questões em áreas como as hoje designadas como Biotecnologia, Ambiente, Ciências da Saúde, Ciência e Tecnologia de Materiais, são abordadas dessa forma. Um "especialista", por exemplo na área do Ambiente, será alguém com grande sensibilidade para problemas nessa área, mas com uma formação básica profunda em Química, ou Física, ou Geologia, ou Biologia, ou noutra disciplina básica relevante para o tema (curiosamente, não é este o conceito de "especialista de área multidisciplinar" que prevalece em Portugal, o que nos parece errado).

O que mais caracteriza cada uma dessas disciplinas básicas, como a Química, é a sua cultura — traduzida pela sua linguagem, pelos modelos que adopta para racionalizar observações, pelas formas de divulgar resultados e teorias, pelas técnicas de experimentação. São estas diferentes "culturas" das disciplinas básicas tradicionais, profundamente enraizadas por séculos de actividade, que não fazem antever a sua fusão em estruturas multidisciplinares, pelo menos a médio prazo: haverá cada vez mais químicos envolvidos em áreas como Ambiente, Materiais ou Ciências da Saúde, mas a sua formação terá sempre que ser obtida em departamentos de Química.

Até certo ponto, aquilo que se disse para a Química em relação às outras disciplinas básicas aplica-se também entre as cinco áreas acima referidas: Bioquímica, Química Analítica, Química-Física, Química Inorgânica e Química Orgânica. Cada uma delas tem, também, a sua identidade cultural, embora, como é óbvio, as suas interacções sejam muito fortes. Tem pois algum

sentido, sem perder de vista que as fronteiras são ténues, tentar perfilar resumidamente cada uma destas áreas e prever a sua evolução.

A arte mais antiga do Químico é a de criar novas moléculas. Sem a Química de Síntese, a nossa civilização seria diferente e o actual desenvolvimento tecnológico, em todas as áreas, seria impossível. Assim, considera-se que a investigação em síntese química é a que mais pode afectar o nosso futuro e importa analisar se, em Portugal, lhe temos dado a importância devida.

A síntese de moléculas é normalmente incluída nas áreas da Química Orgânica e da Química Inorgânica (tradicionalmente a síntese de compostos organometálicos situa-se no âmbito desta última). Uma leitura dos relatórios de avaliação das 14 unidades de Química financiadas pelo programa plurianual mostra que o número das que consideram a Química Orgânica como domínio científico (4) é idêntico ao das que indicam a Química Inorgânica como domínio científico. O número de unidades com actividade nessas áreas é francamente superior, se considerarmos, por exemplo, as unidades ligadas à Engenharia Química e Biotecnologia, às Ciências e Tecnologia dos Materiais e às Ciências da Saúde. Atendendo à dimensão da nossa comunidade científica, o panorama poderá parecer adequado, do ponto de vista da dimensão relativa das áreas em causa. No entanto, uma análise mais fina de todas essas unidades revelará que, possivelmente como resultado da formação científica diversa dos seus membros, uma parte significativa da produção científica não envolve trabalhos originais de síntese, mas antes aborda problemas estruturais, energéticos e cinéticos das moléculas; mesmo nos casos de estudo de compostos naturais, somente se consideraram actividades de isolamento e identificação, sem qualquer envolvimento no desenvolvimento posterior de novas sínteses. Ou seja, muitos dos grupos que se situam em tais unidades mantêm actividade em Química-Física Orgânica e Química-Física Inorgânica ou em Química Analítica Orgânica e Química Analítica Inorgânica.

O número de grupos de excelência em Síntese Química é demasiado escasso em Portugal, embora haja grupos de dimen-

são e qualidade variáveis, dispersos por todas as universidades. Sendo a Síntese Química uma área crucial, deverão ser estimulados os projectos de qualidade nesta área. Até porque a originalidade da investigação noutras áreas da Química (e não só) muito beneficiará desse apoio.

A Química-Física é, seguramente, a área da Química mais desenvolvida no nosso país. Existem alguns grupos de nível internacional em cada um dos seus três grandes "pilares": Equilíbrio, Estrutura e Mudança (usando as designações de P. W. Atkins, *Physical Chemistry*; Oxford University Press; Oxford, 1998), com predominância do primeiro (Termodinâmica Química).

A compreensão da energética, da estrutura e da reactividade moleculares, bem como das suas relações, sendo um objectivo central em Química, é assunto de investigação intensa em todo o mundo. Pode, no entanto, ponderar-se qual será o papel da actividade experimental na procura de respostas neste domínio. O desenvolvimento do "hardware" e das metodologias computacionais tem permitido, em especial na última década, investigar uma variedade de questões dificilmente acessíveis a métodos experimentais. A Química Computacional é, hoje, uma área da Química que ultrapassa o âmbito da Química-Física e da "ciência motivada pela curiosidade". É mais que provável que esta tendência se accentue nos anos vindouros e que a Química Computacional substitua progressivamente muita da actividade laboratorial dos químicos-físicos. Com isto não se pretende concluir que, em Portugal, se deve descurar um campo como a Química-Física experimental que tantas tradições e qualidade tem entre nós. Mas será preciso olhar com mais atenção para a Química Computacional, cujos cultores são escassos nas nossas instituições de investigação. Embora a prática da Química Computacional seja hoje acessível a qualquer químico, graças à comercialização de "software", a utilização pouco profissional desses programas poderá contribuir para um acumular de resultados científicos sem qualidade. Há pois que reforçar o apoio aos profissionais desta área e de estimular a sua interacção com os experimentalistas.

A longo prazo é concebível visualizar o químico do futuro como alguém que desenvolve e utiliza programas que criem moléculas virtuais, estudem as suas propriedades, e que ensaiem a sua síntese *in vitro*. Para os dois primeiros objectivos já foram dados grandes passos, mas para conseguir o último há ainda muito caminho a desbravar.

A Química Analítica é, entre todas as áreas da Química, talvez aquela que mais impacto directo e imediato tenha noutros domínios científicos e mesmo na nossa sociedade. A identificação das substâncias orgânicas e inorgânicas que nos rodeiam e a sua análise quantitativa é e será sempre uma actividade indispensável. Assim, não surpreende que haja, em Portugal, um número apreciável de grupos dedicados ao desenvolvimento, validação e aplicação de metodologias de análise química, muitos deles integrados em unidades classificadas fora do âmbito da Química. Na realidade, a maior parte do trabalho em Química Analítica, que se realiza no nosso país, mesmo o incluído nas unidades de Química, envolve pouca inovação científica nesta área (não deverá ser esquecido que a Química Analítica não é só análise química; o estudo da reactividade das substâncias a analisar pode preceder o da obtenção dos resultados analíticos e sua validação). Porém, muitos dos projectos têm nitidamente carácter tecnológico, com impacto em áreas do tecido produtivo, como a da produção de alimentos ou a da resolução de questões ambientais; outros têm carácter científico, mas incluem-se noutras áreas que não a da Química. Em qualquer dos casos, é necessário assegurar que estes estudos, alguns de grande qualidade, encontrem condições de financiamento adequadas. Na situação presente, e por razões válidas, eles não encontram apoio significativo na área da Química. A Agência de Inovação poderá ser uma boa alternativa, mas a exigência de colaboração com empresas é, frequentemente, difícil de cumprir. Sugere-se que essa Agência tenha um papel mais interveniente na procura de parceiros, contribuindo para que não se "percam" muitos projectos de importância económica considerável. Aliás, o que se disse para as aplicações da Química Analítica é válido para as outras áreas da Química.

Um último comentário para a Bioquímica. Convém recordar que esta é, de facto, uma área da Química. As moléculas grandes e complexas, como as proteínas, os polissacarídeos ou os ácidos nucleicos, não deixam de ser moléculas, sujeitas às mesmas regras de comportamento que moléculas mais simples. No entanto, a Bioquímica reúne metodologias comuns a outros domínios do conhecimento, como a Biologia e as Ciências da Saúde. Aliás, é significativo que apenas 4% dos projectos da área de Química sejam atribuídos à Bioquímica. A grande maioria está incluída noutras áreas, em especial Ciências da Saúde e Ciências da Vida.

A situação da Bioquímica é, por isso, mal definida em termos de avaliação. Sendo uma área da Química, mantém uma cultura própria bem vincada, o que justifica que deva ser olhada como uma área "independente". Para um investigador de Bioquímica não será fácil propor projectos na área de Química por serem "demasiado biológicos", assim como o seu sucesso em áreas de Biotecnologia, Biologia, ou Ciências da Saúde também será limitado, devido à elevada "profundidade química" que apresentam. É assim frequente o investigador em Bioquímica recorrer a parceiros de áreas "mais reconhecidas", seja da Química, das Ciências Agrárias, da Saúde, ou da Biotecnologia, para poder enquadrar os seus projectos. O reconhecimento da independência da área da Bioquímica seria uma mais valia e um suporte importante para os investigadores que se dedicam ao seu estudo e para a própria Química em geral.

O perfil da Engenharia Química em Portugal

Agrupando as disciplinas próprias da Engenharia Química em (1) Engenharia das Reacções Químicas, (2) Processos de Separação e (3) Engenharia dos Sistemas, fortemente apoiadas num conjunto de Ciências de Engenharia, nomeadamente Fenómenos de Transporte, Termodinâmica e Cinética, as unidades de investigação com actividade centrada na Engenharia Química (excluindo a Biotecnologia) encontram-se sediadas na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, no Instituto Superior Técnico e na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

A maior concentração de investigadores situa-se na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, onde a gama de actividades percorre as áreas típicas da Engenharia Química. Há, também, tal como é actualmente praticado na maioria dos bons departamentos congéneres, fortes ligações a áreas afins: Materiais e Biotecnologia (em especial Tecnologia Alimentar).

Na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, o Departamento de Engenharia Química apresenta também explicitamente as suas actividades de investigação como pertencendo a esta área. A principal especificidade desta unidade é uma forte e crescente ligação com a indústria do papel, no que poderá vir a constituir um caso exemplar de colaboração.

Em todos os outros locais, a investigação em Engenharia Química encontra-se associada a outras áreas, em especial à Química Fina ou à Biotecnologia, mas também a outras áreas que constituíram palavras chave do Programa Ciência (Materiais, por exemplo). No Instituto Superior Técnico existem vários casos exemplares desta situação: as actividades propriamente de Engenharia Química estão integradas em várias unidades diferentes, onde, frequentemente, são minoritárias. Salientam-se as actividades em Catálise e Processos de Separação.

Das nove unidades financiadas pelo Programa Plurianual e avaliadas em 1996 pelo Painel de Engenharia Química e Biotecnologia só cinco incluem actividades de Engenharia Química (em sentido restrito): (1) o Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta (FCT-UC); (2) a Linha de Processos de Separação e Tratamento de Efluentes, integrada no Centro de Processos Químicos do IST; (3) o Centro de Tecnologia Química, Ambiental e Alimentar (FEUP); (4) o Grupo de Engenharia dos Processos Químicos e Catálise, integrado no Centro de Engenharia Biológica e Química do IST (que por sua vez integra o IBQF-Pólo de Lisboa); e (5) o Laboratório de Processos de Separação e Reacção, LSRE (FEUP).

Outras actividades em Engenharia Química foram também objecto de avaliação em várias unidades, por parte de painéis diferentes, conforme a área do-

minante, durante o processo de avaliação de unidades de investigação de 1996: o Grupo de Membranas e Processos de Separação por Membranas (IST) e o Grupo de Estudos de Catálise (IST), ambos integrados no ICEMS-Pólo de Lisboa; o Laboratório de Catálise e Materiais (FEUP), que integra o IMAT - Núcleo FEUP. (Estas três unidades foram avaliadas pelo Painel de Ciências e Engenharia de Materiais). E ainda, avaliado pelo Painel de Engenharia Eléctrica e Informática, o Grupo de Engenharia de Sistemas e Controlo de Processos (FEUP), que integra o Instituto de Sistemas e Robótica - Pólo do Porto.

No caso da UNL, as actividades de Engenharia Química estão incluídas no Centro de Química Fina e Biotecnologia, e foram avaliadas pelo Painel da Química. Estas actividades desenvolvem-se em Termodinâmica, Processos de Separação e Engenharia de Reacções em Química Fina.

Aparece assim um panorama em que a investigação em Engenharia Química está frequentemente diluída em grupos de maior dimensão com um tema nuclear diferente. Este facto deve-se, em muitos casos, a "casamentos" de conveniência realizados por ocasião dos concursos de financiamento do Programa Ciência, alguns dos quais claramente contra-natura. Lembre-se que a Engenharia Química não era área prioritária. Daqui a conclusão do painel de avaliação de 1996 de que a área estava sub-representada em Portugal, havendo no país uma clara distorção a favor da Química Aplicada e da Biotecnologia, em detrimento da Engenharia Química propriamente dita. Foi, por exemplo, motivo de crítica expressa, o excesso de grupos cujo esforço de investigação se concentra nas áreas da Tecnologia Alimentar, tendo sido reconhecido que é necessário que a investigação em Engenharia Química cresça em áreas relevantes para o País.

O Engenheiro Químico está particularmente preparado para fazer face aos desafios que se apresentam neste fim de século, nomeadamente o desenvolvimento competitivo e sustentado da sociedade, como por exemplo: (1) encontrar novas vias para reduzir os consumos de água e energia e a produção de resíduos nos processos industriais; (2) desenvolver novos pro-

cessos e produtos que minimizem os problemas de poluição do meio ambiente; (3) desenvolver e explorar fontes alternativas de energia; (4) e estender a sua metodologia a sectores afins, como a Engenharia Bioquímica, os Materiais Avançados, a Química Fina e Farmacêutica, e a Indústria Alimentar.

Alguns dos melhores alunos de Engenharia Química têm vindo a realizar os seus doutoramentos no estrangeiro, e muitos por lá ficam. O mesmo se passa com alunos que fazem estágio na indústria (no estrangeiro), o que mostra claramente que a preparação que recebem nas escolas portuguesas é de bom nível.

Os grupos de Engenharia Química têm dimensões que se situam entre 4 e 15 doutorados, embora grande parte desses grupos estejam integrados em unidades de maiores dimensões. Praticamente todos atingem uma produtividade razoável em termos de publicações científicas e de teses de mestrado e doutoramento realizadas. Considerando apenas as publicações em revistas internacionais, quase todos os grupos produziram cerca de 2 publicações/doutor no período avaliado (1994 e 1995), com excepção de uma unidade com uma produtividade claramente superior: LSRE (FEUP), com 4 publicações/doutor.

As principais críticas apontadas pelo painel avaliador referem-se à deficiência das instalações, à deficiente estruturação das equipas e das unidades, e à inexistência de projectos de investigação com relevância para a indústria nacional. Contudo, convém salientar que vários grupos estão envolvidos em projectos europeus, o que atesta a importância da sua investigação para as indústrias químicas e afins na Europa, embora isso de facto não se reflecta a nível nacional.

O perfil da Biotecnologia em Portugal

Para traçar um perfil da Biotecnologia deve começar-se por circunscrever o campo de referência, que, neste caso, será só o das actividades relacionadas com a Engenharia Bioquímica, demarcando-se, na medida do possível, dos campos mais estritamente biológicos, como os da Engenharia Genética e da Microbiologia. Nesta perspectiva, a Biotecnologia/Engenharia Bio-

química consiste essencialmente no estudo experimental e modelação de Bio-reactores, de Processos de Separação ("Downstream Processing") e da Catalise Enzimática. Mesmo nesta perspectiva reduzida, a investigação em Biotecnologia está implantada em Portugal, não só nos centros de investigação financiados pelo Programa Plurianual, como nos laboratórios do estado e em algumas empresas. Tal como nas outras áreas, o perfil aqui traçado diz respeito unicamente ao primeiro universo. As unidades de maiores dimensões são o Instituto de Biotecnologia e Química Fina, com os pólos de Lisboa (Instituto Superior Técnico e Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa) e de Braga (Universidade do Minho), o Instituto de Tecnologia Química e Biológica da Universidade Nova de Lisboa, com o associado Instituto de Biologia Experimental e Tecnológica (IBET), e a Escola Superior de Biotecnologia da Universidade Católica.

O pólo de Lisboa do Instituto de Biotecnologia e Química Fina integra grupos de Biologia e de Engenharia Química, para além dos de Engenharia Bioquímica. O pólo III (Universidade do Minho, em Braga) do mesmo Instituto é uma associação de grupos de Engenharia Bioquímica com grupos de Química, constituindo também uma unidade de grandes dimensões. O Instituto de Tecnologia Química e Biológica tem actividades nas áreas de Química, Biologia Molecular e Estrutura de Proteínas, com uma forte interacção no domínio da Engenharia Bioquímica com o associado IBET. Na Escola Superior de Biotecnologia, a investigação está essencialmente focada na Tecnologia Alimentar. Estas quatro unidades são portanto muito interdisciplinares e reúnem um elevado número de investigadores doutorados, que ultrapassa largamente a centena.

Unidades de menores dimensões, avaliadas em 1996 pelo Painel de Engenharia Química e Biotecnologia, foram o Centro de Ciências e Tecnologia do Ambiente da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa e o Centro de Microbiologia e Indústrias Agrícolas do Instituto Superior de Agronomia.

Encontram-se ainda actividades relevantes na área da Biotecnologia incluídas em centros ava-

liados por outros painéis, como o Centro de Química Fina e Biotecnologia da FCT-UNL (avaliado pelo Painel de Química).

As actividades das unidades de Biotecnologia são muito diversificadas e o número total de investigadores doutorados que trabalham nesta área é muito significativo. A área de Bio-reactores é a que conta com maior número de investigadores.

Na avaliação de 1996, as unidades de maiores dimensões foram todas consideradas de elevada qualidade científica pelos painéis avaliadores e possuindo instalações adequadas e modernas ou em vias de expansão. Foi notada, do ponto de vista das aplicações, uma concentração de actividades em temas relacionados com a Indústria Alimentar ou com o Ambiente que pareceu excessiva. Este desequilíbrio foi motivo de alguma surpresa e preocupação.

É, contudo, visível, nos tempos mais recentes e nas unidades de maior dimensão, uma evolução para a colaboração com as empresas de sectores tecnologicamente avançados, como a indústria farmacêutica, ou de importância estratégica nacional, como a indústria de celulose. A tendência para o apoio a micro-empresas de Biotecnologia é ainda incipiente.

Áreas prioritárias para o futuro?

Não parece apropriado delimitar, aqui, áreas prioritárias de investigação. Em princípio, deve-se apoiar toda a investigação de qualidade, seja ela motivada ou não pela curiosidade. Deve referir-se que as indústrias Química e Farmacêutica constituem o único grande sector industrial em que a Europa é claramente dominante a nível mundial, superiorizando-se aos Estados Unidos e ao Japão. Este facto tem que ser seriamente considerado ao nível do planeamento e da decisão estratégica, tanto mais que a pressão da procura de jovens cientistas nas áreas da Química e Engenharia Química é actualmente fortíssima no norte e centro europeus, onde se situa a maior mancha de concentração da indústria química mundial (da Suíça, pelo vale do Reno, até Inglaterra). Além disso, o "pipeline" das universidades desta zona é actualmente muito deficitário, isto é, os alunos de licenciatura dos cursos adequados são em

número claramente inferior ao das previsões de necessidades da indústria, a médio prazo. Dada a extrema fraqueza da indústria química portuguesa, a preparação de quadros altamente qualificados para exportação, com o consequente benefício a prazo (retorno de "know-how"), terá que ser encarada com uma prioridade da investigação universitária portuguesa no sector. Mesmo que, a curto prazo, a investigação esteja acima do nível da indústria química nacional, haverá sempre um produto de qualidade - os doutorados - que pode ser exportado para o mercado de trabalho europeu.

Recomendações principais

As principais recomendações resultantes deste Perfil da Química e da Engenharia Química e Biotecnologia são, em seguida, resumidas.

1. Admitindo que prevalece a actual organização científica, centrada nas unidades, deverá ser ponderada a reorganização destas. As unidades devem ser encorajadas a adaptar-se à sua realidade, aproveitando as sinergias para a produção de investigação e de serviços de pós-graduação.

2. Todos os financiamentos devem ser neutros quanto às dimensões das unidades e quanto ao tipo de instituição de acolhimento.

3. Aperfeiçoar os métodos de avaliação de unidades e de projectos, tornando mais claras as regras e os critérios. O financiamento (plurianual e programático) a atribuir às unidades deve reflectir os resultados da avaliação.

4. A criação de novas unidades como resposta a programas em áreas consideradas prioritárias deverá ser evitada. Será preferível a associação de várias unidades existentes, criando equipas multidisciplinares para conseguir as sinergias necessárias para atingir os objectivos desses programas/projectos. Essa associação terá uma duração limitada, igual à duração dos programas, evitando-se assim a criação artificial de unidades sem qualquer coerência.

5. As agências financiadoras devem reconhecer a realidade de que todos os investigadores estão ligados por um contrato de trabalho a outra instituição, normalmente de ensino superior, e, como tal, devem:

a) incentivar os investigadores a fazer o duplo reconhecimento, à instituição a que estão ligados por contrato e à Unidade através da qual são financiados supletivamente;

b) reconhecer a formação avançada (mestrados e doutoramentos) como um dos produtos, porventura o mais importante, do financiamento da investigação científica e incentivar a que se estabeleçam redes de unidades colaborando em mestrados e em programas de doutoramento;

c) reconhecer que a maioria das unidades de investigação estão alojadas em espaços que são propriedade das universidades e por elas mantidos, até agora sem financiamento adicional.

6. Instituir um sistema de financiamento de sabáticos prolongados (por exemplo, 3 anos), que permita a dedicação plena à investigação sem o risco grave de criar um quadro permanente onde os investigadores permaneceriam muito para além do seu período produtivo. Neste quadro, o financiamento seria usado pelas instituições de ori-

gem — as universidades — para fazer a substituição do docente em falta, por exemplo, contratando um recém-doutorado.

7. O Ministério da Educação deverá ter em conta as actividades de pós-graduação (mestrado e doutoramento) na definição das razões número de alunos/número de docentes.

8. Aumentar significativamente o investimento em recursos bibliográficos. A criação de uma rede de duas ou três superbibliotecas, cujo funcionamento eficaz melhoraria bastante a situação presente e, também, a médio prazo, conduziria a poupanças a nível geral (pela optimização de recursos), poderá ser a solução mais adequada.

9. Ponderar e implementar medidas para estimular a mobilidade dos investigadores, nomeadamente: a) estimular fortemente as relações inter-grupos, quer com vista à formação avançada, quer com vista à criação de redes de investigadores para trabalharem em projectos/programas "aplicados" ou interdisciplinares; b) estimular a contratação de jovens doutorados por institutos politécnicos e por

universidades privadas; c) estimular a contratação de jovens doutorados nas universidades públicas, por exemplo restringindo a possibilidade de contratação de novos assistentes em áreas onde haja doutorados disponíveis; d) modificar a actual legislação universitária, por forma a evitar a contratação praticamente automática de assistentes recém-doutorados como professores auxiliares;

10. Estimular a interacção entre as comunidades científica e empresarial. Ponderar a criação de mecanismos que potenciem essa interacção, sem desviar os investigadores da sua actividade normal.

11. Assegurar que projectos de qualidade, que envolvam a utilização dominante de metodologias químicas, mas que tenham objectivos científicos ou tecnológicos noutras áreas, encontrem condições de financiamento adequadas. Sugere-se que a Agência de Inovação tenha um papel mais interveniente na procura de parceiros empresariais ou mesmo que estes projectos possam ser financiados sem essa associação.

12. Para efeitos de financiamento de projectos, considerar a Bioquímica como uma área separada.

13. Para efeitos de financiamento de projectos, considerar o Ambiente como uma área separada.

14. Uma fracção apreciável da "grande" instrumentação em uso encontra-se obsoleta e é urgente a sua renovação.

Lisboa, 28 de Novembro de 1998

Os membros do Painel José Artur de Sousa Martinho Simões (coordenador), FCUL José Alberto Nunes Ferreira Gomes, FCUP José Abrunheiro da Silva Cavaleiro, UA José Luís Cabral da Conceição Figueiredo, FEUP Manuel Luís de Magalhães Nunes da Ponte, FCT-UNL

* Transcrito do "Livro Branco Do Desenvolvimento Científico e Tecnológico Português (1999-2006)" editado pelo Observatório das Ciências e das Tecnologias do Ministério da Ciência e Tecnologia

Prémio Gulbenkian de Ciência 98 distingue três trabalhos no domínio das Ciências Aplicadas e Tecnologias

O Prémio Gulbenkian de Ciência relativo a 1998 foi atribuído ex-aequo a três trabalhos realizados no domínio das Ciências Aplicadas e Tecnologias. Dois deles são da área da Química.

O júri considerou que os trabalhos concorrentes revelaram um excelente grau de qualidade, demonstrando a maturidade da investigação realizada no nosso País com impacto nas áreas mais tecnológicas. Foram distinguidos os seguintes trabalhos:

"CASCATA DE FOTÕES NUM MEIO TRANSPARENTE NÃO-LINEAR - DO INFRAVERMELHO AO ULTRAVIOLETA" de Helder Manuel Paiva R.C. Crespo, José Tito da Luz Mendonça e Armindo dos Santos.

O trabalho premiado resulta de uma colaboração entre o Centro de Física dos Plasmas do Instituto Superior Técnico e o Laboratoire d'Optique Appliquée da École Polytechnique em Palaiseau (França).

"SISTEMAS FOTOCRÓMICOS EM MEMÓRIAS ÓPTICAS. UM OLHAR SOBRE A QUÍMICA COMO FONTE DE INFORMAÇÃO" de Fernando Pina. O trabalho premiado sintetiza um programa de investigação conduzido no âmbito do Centro de Química Física e Biotecnologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa em colaboração com o Departamento de Química da Universidade de Bolonha.

"IN VIVO NMR STUDIES OF GLYCOLYTIC KINETICS IN LACTOCOCCUS LACTIS" de Ana Rute Neves, Ana Ramos, Marta Nunes, Michiel Kleerebezem, Jeroen Hugenholtz, Willem M. de Vos, Jonas Almeida e M^a Helena Dias dos Santos. O trabalho premiado resulta de uma colaboração entre o Instituto de Tecnologia Química e Biológica da Universidade Nova de Lisboa e o Netherlands Institute for Dairy Research.

As razões fundamentais para a atribuição do Prémio Gulbenkian de Ciência 98 a estes trabalhos residem na existência de actividades de investigação de grande qualidade e potencial de aplicação nos domínios da

Física, da Química e da Bioquímica.

Nestes termos, decidiu o Conselho de Administração da Fundação Calouste Gulbenkian que o valor do Prémio, a repartir pelas equipas responsáveis pelos trabalhos distinguidos, fosse aumentado para três mil contos. Este valor passará a constituir o montante de referência do Prémio Gulbenkian de Ciência.

O júri foi composto, de acordo com o regulamento do Prémio, por João Francisco Borges da Silva, indicado pelo Ministério da Ciência e da Tecnologia, Armando Ponce de Leão Policarpo, indicado pela Academia das Ciências de Lisboa, e Arsélio Pato de Carvalho, indicado pela Fundação Calouste Gulbenkian.

Congressos, Conferências e Reuniões Científicas

FECS

13th FECEM Conference on Organometallic Chemistry
Agosto, 29- Setembro, 3, 1999
Lisboa, Portugal
Prof. M. J. Calhorda
Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Ciências
Campo Grande, Lisboa
Tel: +351-1-7500075
Fax: +351-1-7500088
Website:
<http://www.fechem99.fc.ul.pt/>

First Euroconference on Carbohydrates in Drug Research, ECCDR1
Training and Mobility of Researchers Program (TMR)
Setembro, 16-19, 1999
Cala Gonone, Sardenha, Itália
Secretariat:
Dr. Barbara La Ferla
Dipartimento di Chimica Organica e Industriale
Via Venezian, 21
20133 Milano (I) - Itália
Tel.: +39-2-236713
Fax.: +39-2-2364369
E-mail:
laferla@imiucca.csi.unimi.it
Website:
www.principeviaggi.com/ECCDR1

Euro-Food-Chem 10
Setembro, 22-24, 1999
Budapest, Hungria
Prof. R. Laszity
Technical University, Budapest
H-1502 Budapest
PI91
Muegyeten rkp 3
Hungry
Tel.: +361-463-1255
Fax: +361-463-3855/214 6692
E-mail: mail.mete@mtesz.hu
Website:
<http://www.mtesz.hu/tagegy/mete/eufoodcl.htm>

5th European Conference on Research in Chemical Education
Setembro, 21-25, 1999
Ioannina, Grécia
Georgios Tsaparlis
Department of Chemistry,
University of Ioannina
GR-451
10 Ioannina, Greece
Fax: +30-651-44989
E-mail: gtseper@cc.uoi.gr
Website:
<http://www.uoi.gr/confsem/ecrice5>

EuroResidue IV
Maio, 8-10, 2000
Veldehoven, Holanda
Dr. L. A. van Ginkel
EuroResidue Foundation
c/o RIVM
P O Box 1
NL-3720
BA Bilthoven
The Netherlands
Tel.: +31-30-2742613
Fax: +31-30-2744403
E-mail: euoresidue@rivm.nl
Website:
<http://www.rikilt.dlo.nl/euoresidue/htm>

7th Conference on Chemistry & the Environment "Trace Metal Speciation in Aquatic Environment"
Agosto, 27-30, 2000
Porto, Portugal
Prof. M. T. Vasconcelos
Departamento de Química,
Faculdade de Ciências
Universidade do Porto
Rua do Campo Alegre, 687
4169-007 Porto
Tel.: +351-2-6082897
Fax: +351-2-6082959
E-mail: fecs-conf@fc.up.pt
Website:
www.geocities.com/CapeCanaveral/Lab/8007/fecs2000.htm

SPQ

Glupor3
3^o Encontro Internacional do Grupo da Química dos Glúcidos da SPQ
1^o Encontro Ibérico dos Glúcidos
Setembro, 19-23, 1999
Aveiro, Portugal
Secretariado:
Departamento de Química
Universidade de Aveiro
3810 Aveiro, Portugal
Tel.: +351-34-370706
Fax: +351-34-2143
E-mail: mac@dq.ua.pt
Website:
<http://www.ua.pt/event/glupor-3-99>

4^o Encontro Nacional de Química-Física da SPQ
Outubro 1-2, 1999
Coimbra, Portugal
Dr. Hugh Burrows
Departamento de Química
Universidade de Coimbra
3049 COIMBRA
Tel.: +351-39-852080
Fax: +351-39-827703
e-mail: burrows@cygnus.ci.uc.pt

SPQ-Analítica'99
Outubro 21-22, 1999
Coimbra, Portugal
Prof. Dr. C. M. A. Brett
Departamento de Química,
Universidade de Coimbra
3000 Coimbra
Website: <http://www.spq.pt/>

XIII Encontro Galego-Português de Química
Novembro, 17.19, 1999
Vigo, Espanha
Sociedade Portuguesa de Química
Faculdade de Ciências do Porto
Departamento de Química
Rua do Campo Alegre
4150 Porto
Tel.: +351-2-6082909
Fax: +351-2-6082959

XVII Simpósio Ibero-Americano de Catalise
Julho, 16-21, 2000
Porto, Portugal
Prof. J. L. Figueiredo
Departamento de Engenharia Química
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
Tel.: +351-2-2041662
Fax: +351-2-2000808
E-mail: SIC17@fe.up.pt
<http://www.fe.up.pt/deqwww/SIC17>

XXV European Congress on Molecular Spectroscopy
Agosto, 27- Setembro, 1, 2000
Coimbra, Portugal
Secretariat:
Departamento de Química,
Universidade de Coimbra
P-3049 Coimbra
Tel.: +351-39-852080;
+351-931-9236971
Fax: +351-39-827703
E-mail: rfausto@gemini.ci.uc.pt
Website:
<http://qui.uc.pt/~rfausto/eucmo-s-xxv>

EUROANALYSIS XI
Setembro, 3-9, 2000
Lisboa, Portugal
Dra. Cristina Oliveira
Departamento de Química e Bioquímica
Faculdade de Ciências de Lisboa
Edifício C1-Piso
P-1700 Lisboa
Tel.: +351-1-3906138
Fax: +351-1-3909352; 7500088
E-mail: euroanalysisxi@fc.ul.pt
Website:
<http://elixir.cc.fc.ul.pt/euroanalysesixi>

Geral

FRIS-99
Annual Meeting of the Fast Reactions in Solution Discussion Group
Agosto, 30- Setembro, 1, 1999
Lisboa, Portugal
FRIS-99
Prof. Bernardo Herold
Instituto Superior Técnico
Av. Rovisco Pais
1049-001 Lisboa, Portugal
Fax: +31-1-8490844
E-mail: herold@alfa.ist.utl

20th ICS - International Carbohydrate Symposium
Agosto, 27- Setembro, 1, 2000
Hamburg, Alemanha
ICS 2000 Symposium Secretariat:
Institut für Organische Chemie
Universität Hamburg
Martin-Luther-King-Platz 6
D-20146 Hamburg, Germany
Tel./Fax: +49-40-4123-4325
E-mail: ics2000@chemie.uni-hamburg.de
Website: www.ics2000.uni-hamburg.de

2nd International Symposium on Nuclear and Related Techniques in Agriculture, Industry and Environment (NURT-99)
V Workshop on Nuclear Physics
Outubro, 26-29, 1999
Havana, Cuba
Websites:
<http://members.tripod.com/nurt99-wonp99/index.html>
<http://www.ceaden.cu/nurt99-wonp99/index.html>
International Meeting on Biochemical Education at the University Level
Outubro, 30-31, 1999
Lisboa, Portugal
Luisa Cyrne
Faculdade de Ciências,
Departamento de Química e Bioquímica
Campo Grande, Ed. C1-5^o
1700-016 Lisboa
Fax: +351-1-7500088
E-mail:
mcyrne@igc.gulbenkian.pt
Website: www.dqb.cc.fc.ul.pt

9^{as} Jornadas de Análisis Instrumental
Novembro, 10-12, 1999
Barcelona, Espanha
Gran Vía, 488 entresuelo 5^o
08015 Barcelona, Espanha
Tel.: +34-93-451-3028/7782
Fax: +34-93-451-7782
E-mail: eurojai@teleline.es

Etapas do Incógnito

A Procura dos Alquimistas

A. M. AMORIM DA COSTA*

1. INTRODUÇÃO

Integrado num Universo que é espaço e tempo, o Homem sempre tentou modelá-lo à sua imagem e semelhança. Porém, na atitude reflexiva que o distingue dos demais seres vivos que o rodeiam, cedo se apercebeu que para configurar o mundo em que vive à sua própria imagem se impunha conhecer por dentro as forças e os mecanismos que regem os mais diversos fenómenos que nele ocorrem, que só assim o poderá dominar e nele ser verdadeiro rei e senhor. Não possui quem tem mais força, mas quem mais conhece e sabe.

Na sua atitude reflexiva, o seu olhar virado para dentro de si mesmo e virado para quanto o rodeia, intuitivamente se apercebeu da unidimensionalidade e irreversibilidade do tempo que flui sem cessar e não volta para trás. E na tentativa de medir esse fluir, procurou compreender o movimento dos corpos, com particular realce para o movimento dos corpos celestes que na sua harmonia e regularidade parecia tudo regular, fosse o diário "nascer" e "morrer" do sol, a que se deviam os dias e as noites, fosse o nascer, crescer e morrer da vida, nas suas infindas manifestações.

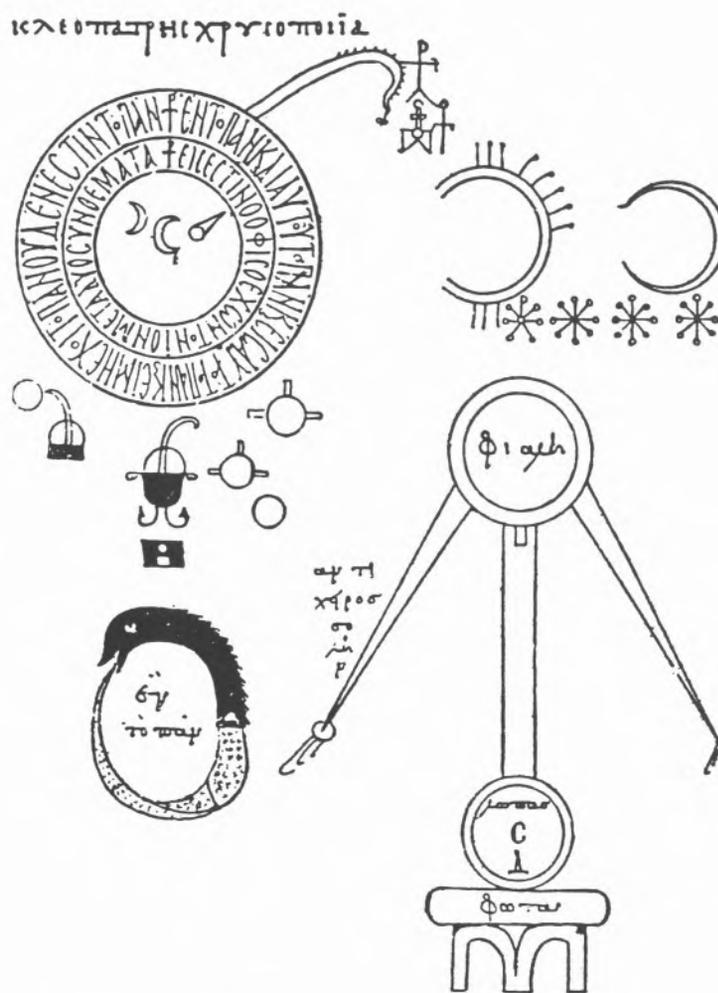
No dealbar da sistematização do conhecimento reflexivo, o homem primitivo, despido da ciência e da tecnologia que o decorrer dos séculos foi acumulando, começou por se interrogar sobre os fenómenos mais imediatos que se ofereciam à sua observação: o porquê da queda dos corpos, do movimento dos astros, da ocorrência das marés... Durante longos séculos, foram muitas as explicações avançadas, na longa etapa do evoluir do saber humano que teve por esclarecimento máximo a teoria da atracção universal avançada por Newton, caracterizando o primeiro tipo de forças fundamentais que regem os fenómenos da natureza – as forças gravitacionais. A capacidade que todos os corpos têm de se atrair

uns aos outros, numa acção de longo alcance, que se estende a milhares e milhares de quilómetros, da Terra ao sol, dum sistema solar a outro, explica de igual modo a queda dos corpos, como a translacção e rotação da Terra, e com elas os dias, as noites e as estações do ano.

Indetectáveis entre objectos de dimensões não muito grandes, ou bem evidentes entre os corpos celestiais de grande massa, as forças gravitacionais estão presentes em toda a parte e a sua quantização para qualquer sistema tornou-se tarefa fácil para o cálculo físico-

matémático, considerada a lei da atracção universal formulada pelo próprio Newton.

Primeira grande etapa do conhecimento humano relativamente às forças que regem o Universo, as forças gravitacionais cedo se revelaram insuficientes na explicação dos fenómenos químicos e bioquímicos, no campo mais vasto dos fenómenos associados à electricidade e ao magnetismo. A matéria organizada é feita de átomos, moléculas e combinações de átomos e moléculas. Uns e outras devem a sua estabilidade a forças atractivas que têm a sua origem em interac-



Dispositivo de Cleópatra para fazer ouro.

ções electromagnéticas, num balanço da atracção que entre si exercem cargas eléctricas de sinal contrário e a repulsão entre cargas de sinal igual. Mais fortes que as forças gravitacionais, as forças electromagnéticas explicam a junção de átomos e moléculas em sistemas cada vez mais complexos, com a formação das coisas e dos seres que nos rodeiam. Fenomenologicamente, as suas manifestações tanto são, à escala macroscópica, entre muitos outros, os relâmpagos conhecidos de todos os tempos e lugares, como o comportamento duma bússola de que há séculos, marinheiros e exploradores souberam tirar partido para sua orientação, e as imagens e sons que hoje nos entram por casa dentro, via rádio e televisão, como, à escala microscópica, a estrutura atómica e molecular e, conseqüentemente, a própria essência da vida na sua dimensão de fenómeno físico-químico.

O progresso da ciência do domínio das forças gravitacionais para o domínio das forças electromagnéticas, de Coulomb a Maxwell, deu-se com grande naturalidade e sem qualquer conflito. O tratamento quantitativo das interacções entre cargas eléctricas proposto por Coulomb foi uma sequência natural do tratamento quantitativo da gravitação universal avançado por Newton. Durante anos, o tratamento do sistema solar com base nas forças gravitacionais serviu de modelo ao tratamento do átomo na base das forças electromagnéticas de interacção das cargas positivas do núcleo com a carga negativa dos electrões, fazendo aquele o papel do Sol e estes o papel dos planetas que giram em torno dele.

No tratamento dos dois tipos de forças que caracterizam as duas etapas do conhecimento científico de exploração das forças gravitacionais e das forças electromagnéticas não se detectaram quaisquer cláusulas de incompatibilidade entre ambas. Não assim quanto à real extensão da sua aplicabilidade, particular-

mente no respeitante às forças electromagnéticas.

O estudo da natureza das radiações de Raios X e da natureza do núcleo atómico veio mostrar serem aquelas constituídas por uma corrente de cargas unitárias de sinal negativo que a repulsão mútua não impedia de se moverem em conjunto; e que o núcleo atómico é também ele uma "pasta" cheia de cargas eléctricas do mesmo sinal, neste caso cargas positivas, cuja existência a repulsão mútua não consegue inviabilizar, nem sequer impedir que formem um todo muitíssimo estável. Pensá-las como carga única a que falta a alteridade necessária ao exercício da repulsão seria esquema lógico normal caso não tivesse sido possível decompor a referida "pasta" em unidades elementares distintas com características de partículas elementares bem definidas por sua massa, carga e estabilidade, os prótons e os neutrões.

Na procura do incógnito em que a simplicidade também dita regras, a lógica científica parece impor que se admita a existência de outras forças que, no caso do núcleo, sendo de atracção forte entre as partículas elementares que o constituem, vençam a repulsão eléctrica e o mantenham compacto. Muito mais intensas que as forças gravitacionais e as forças electromagnéticas, o alcance dessas forças será muito mais reduzido que o delas; dentro dos núcleos serão elas que dominam por completo; fora deles, deixam de se sentir. Podem pois, ser apropriadamente designadas por forças nucleares.

De etapa em etapa, na descoberta do incógnito, do nível das grandes distâncias e das grandes massas em que reinam as forças gravitacionais, o conhecimento científico mergulhou no domínio dos objectos correntes e dos seres vivos da nossa dimensão até ao nível electrónico do átomo em que dominam as forças electromagnéticas para penetrar no nível do núcleo do mesmo átomo (cerca de

dez mil vezes mais pequeno que o deste), o domínio das forças nucleares.

Serão esses três tipos de forças cósmicas (ou, se preferirmos, de interacções presentes em todo o Universo) forças diferentes ou diferentes manifestações de uma mesma força? Assim como foi possível reduzir as forças eléctricas e as forças magnéticas num só e mesmo tipo, não será possível unificar as forças de gravitação, as forças electromagnéticas e as forças nucleares num só e mesmo tipo de força? Esta é uma pergunta ainda sem resposta cabal por parte da ciência de nossos dias, não obstante os muitos esforços já envidados. Trata-se de um domínio científico onde o incógnito é ainda avassalador. Os passos dados dentro dele não vão além da descoberta, nos últimos anos da década de 60 do nosso século, primeiro teoricamente e depois experimentalmente, relativa à natureza do fóton, entidade responsável pela propagação da luz e base das explicações das interacções electromagnéticas, e à natureza das entidades responsáveis pelos decaimentos nucleares fracos (os conhecidos decaimentos beta e similares), mostrando tratar-se de entidades não inteiramente distintas, reduzindo uma e outras a um mesmo tipo de interacção, a interacção dita "electrofraca". Será possível ir muito mais além no sentido de incluir num só esquema explicativo estas interacções electrofracas com as interacções fortes presentes no núcleo atómico e as interacções gravitacionais? Caminhar nesse sentido é caminhar no sentido da Grande Unificação e da Superunificação com que sonha há muito a Ciência e que já foi considerada o "Santo Graal" da Física moderna [1].

2. A PEDRA FILOSOFAL, O MITO DA TRANSMUTAÇÃO DOS ELEMENTOS

Porque os diferentes elementos são feitos de átomos cujos núcleos

se diferenciam pela diferente composição em número de prótões, é a nível do conhecimento científico das forças nucleares que se processa a possibilidade da transmutação dos elementos e, conseqüentemente, o avanço possível na consecução daquele objectivo primordial (não o único, nem o último) da diligência dos alquimistas, quando buscavam a transformação dos metais vis em prata e ouro.

Se em termos estritamente filosóficos, a investigação atômica e a desintegração do átomo foram já consideradas como uma "anti-Alquimia", e a bomba atômica como "o oposto à Pedra Filosofal" [2], não me parece que a componente científica subjacente a uma tal diligência alquimista deva ser tratada como em total oposição à prática científica, seja pelo facto de a alquimia sendo arte e religião, laborar fora dum quadro científico, não a movendo interesses meramente materiais, seja pelo facto de à ciência poderem ser assacados "objectivos de dominação da matéria e utilitários", inseparáveis de uma certa "violentação e (uma) violação da matéria".

Conhecer a natureza das forças responsáveis pela forte coesão das partículas do núcleo atômico é ter acesso natural à sala onde se encontra o trono da Pedra Filosofal, na sua componente material de transformação dos metais, tenha ou não a Ciência conseguido a desejada Grande Unificação e/ou Superunificação que as explique em termos das demais forças que governam quantos fenómenos ocorrem na Natureza. Na ignorância dessas forças, só por mero acaso poderão resultar frutíferas quaisquer diligências alquimistas, por mais hábeis e aturadas que sejam. Se toda a Operação alquímica comporta três níveis - material, anímico e espiritual - lógico nos parece que se possam separar os três planos que lhe correspondem, considerando a "alquimia física, a alquimia anímica e a alquimia espiritual" consagradas nesse texto escocês do século XVII a

que o próprio J. M. Anes se refere, mesmo que nos não seja possível dizer à partida até que ponto cada uma delas possa atingir o seu objectivo trabalhando independentemente [3]. O grande objectivo da alquimia física terá sido conseguido quando a ciência tiver caracterizado devidamente as "forças fortes" que explicam a existência do núcleo atômico,

De facto, conhecida a natureza do núcleo atômico em termos das partículas estáveis de que é constituído, prótões e neutrões, sabe-se hoje que os núcleos dos elementos naturais não radioactivos mais leves que o cálcio-40, possuem igual número de neutrões e de prótões; os elementos com massa superior à do cálcio-40 possuem, na generalidade, mais neutrões que prótões, verificando-se que os núcleos muito mais ricos em neutrões que prótões adquirem estabilidade pela emissão de partículas beta-negativas, isto é, electrões. Este processo pode ser imaginado como a transformação de um neutrão do núcleo em um prótão e um electrão, resultando um novo núcleo com um prótão a mais e um neutrão a menos que aquele que lhe deu origem

Considerando a estabilidade, pode também dizer-se que núcleos com um número excessivo de prótões em relação ao número de neutrões poderão adquirir estabilidade por perda de prótões, o que teoricamente poderá acontecer por captura de electrões que levem à transformação de um prótão em um neutrão ou, alternativamente, por emissão pelo núcleo de um positrão (partícula idêntica ao electrão, mas com carga unitária positiva) que resulta da transformação de um prótão nuclear em um neutrão.

Por um processo ou outro, obtêm-se núcleos com um número diferente de prótões do núcleo a partir do qual se formaram, correspondendo a um elemento diferente, já que o que caracteriza qualquer elemento é o número específico de

prótões de que é formado o seu núcleo atômico.

Esta é a situação concreta de qualquer transmutação de um elemento noutra.

Porém, se são fortes as forças que mantêm a coesão do núcleo impedindo a repulsão efectiva das cargas do mesmo sinal inerentes aos prótões nele existentes, não são menores as forças que impedem a captura de electrões por parte do núcleo ou a transformação de um prótão num neutrão por emissão de um positrão. Basta recordar que a esperança da vida média de um prótão está calculada em 10^{31} anos, isto é, muitos milhões de anos superior à idade actual do Universo, o que significa que se conseguíssemos juntar num pequeno invólucro a imensa quantidade de 10^{31} prótões, no espaço dum ano não conseguiríamos, em valores médios, a desintegração de mais que um dos prótões presentes.

Não deixa de ser para nós uma surpresa ver muitos alquimistas muito anteriores à actual teoria atômica em que o mercúrio é o elemento a que corresponde o número atômico oitenta, isto é, o elemento caracterizado pelo facto de ser constituído por átomos cujos núcleos possuem oitenta prótões, falarem do mercúrio ora como um dos três princípios de toda a matéria, lado a lado com o "enxofre" e o "sal", ora, em muitos casos, como da matéria prima de que deveria partir toda a procura da Pedra Filosofal. Basta lembrar Bartolomeu-o-Inglês que na primeira metade do séc. XIII, no seu "*Das Propriedades das Coisas*" considerava o mercúrio como sendo a matéria de todos os metais [4]. É que o ouro, cuja preparação constituía um dos objectivos últimos dessa procura, de acordo com a actual teoria atômica, é, nada mais nada menos, o elemento cujos átomos são formados por núcleos com setenta e nove prótões, quer dizer, apenas um prótão a menos que os núcleos de mercúrio. Não é linear que o "mercúrio" de que falavam muitos alquimistas fosse exacata-

mente o elemento mercúrio da nossa Tabela Periódica que tem por base o número atómico de cada elemento; mas, mesmo assim, a surpresa permite-nos algumas especulações.

Considerando a massa atómica do mercúrio ($=200,59$), 10^{31} prótons será o número de prótons existentes em 41.630 Kg, ou seja, um pouco mais de quarenta toneladas de mercúrio natural. De acordo com a referida probabilidade de desintegração natural do protão, significa isto que por cada quarenta toneladas de mercúrio existentes na Natureza, podemos esperar obter, por ano, na base duma desintegração natural do protão, cerca de 33×10^{23} gramas! Seriam pois, necessários mais de 10^{17} milhões de anos para obter um só grama de ouro por este processo, por cada quarenta toneladas de mercúrio existentes na Natureza!

Quer dizer, olhada ao natural, a transmutação dos elementos aparece-nos como puro mito. Mas é o mito que sustenta as coisas. Nele é o espaço e o tempo que se confundem, como diria Claude Lévi-Strauss [5]; nele, as coisas não ficam entregues à voracidade do tempo porque nele o tempo se envolve no espaço e assim adquire uma certa quimera de eternidade, como diria, por sua vez Wagner [6]. Não admira pois, que ao longo dos séculos, de geração em geração, nas mais diversas culturas, a transmutação dos elementos sempre tenha tido e continue a ter o seu mito. Ele é a Pedra Filosofal. Dele viveram e vivem os alquimistas de todos os tempos.

A ciência, na objectividade dos conhecimentos sobre que se constrói, independente de quem faz, de quem mede e de quem segue a demonstração, e ciosa do rigor do número lido nos aparelhos que para seu uso delineou e materializou, e da lógica da dedução matemática em que alicerça suas conclusões, nem sempre convive bem com a beleza poética e o engenho explicativo dos mitos. Ciente,

porém, do muito que ainda se ignora sobre o Universo que deseja tornar totalmente diáfano e transparente para a mente humana, e perante as muitas etapas do incógnito que todos os dias vai ultrapassando, aceita ser seu imperativo tornar objectivo o conteúdo subjectivo que cada mito possa encerrar.

Para quantos buscam na Pedra Filosofal a viabilidade da transmutação real dos metais vis em prata e ouro, é convicção íntima profunda que essa transmutação é facto consumado no seio da Natureza. No *big-bang* em que o Universo se terá formado não estavam já presentes todas as pedras, preciosas ou não, nem todo o ouro, prata e restantes metais que hoje nele existem. De um muito reduzido número de elementos iniciais se terão formado todos os outros, num processo extremamente lento de "amadurecimento" das pedras e dos minerais, nas entranhas dos muitos "mundos" de que é feito o Universo. A Natureza dispõe de forças próprias que por mecanismos adequados conseguem esse "amadurecimento". Serão elas super-forças ou antes forças muito simples? Forças que estão totalmente fora do alcance da acção humana, ou forças que a ciência manipula no seu dia a dia, só lhe faltando possivelmente, um "doseamento" correcto, na aplicação, na direcção e na conjugação que sirvam o mecanismo adequado? Estas são as grandes etapas do incógnito que o mito da Pedra Filosofal consagra como segredo a que não é vedado o acesso do comum dos mortais.

Nas suas práticas devotadas, os alquimistas procuram identificar-se com a Natureza e com o próprio Deus que nela actua no sentido de se apropriarem dos misteriosos poderes que lhe permitam substituir-se ao próprio Tempo "assumindo o duríssimo trabalho de fazer as coisas melhor e mais rapidamente", na expressão de Mircea Eliade [7].

As pedras e minerais que se formam, crescem e amadurecem nas entranhas dos "mundos" do Universo são fonte de vida e fertilidade. A Pedra Filosofal é a semente dessa vida e fertilidade. Subir o degrau que leve ao seu conhecimento é ser senhor da própria vida.

Etapa do incógnito no domínio das forças fortes que tornam possível o núcleo atómico, a Pedra Filosofal é, pois, também etapa do incógnito no domínio das forças electromagnéticas onde a ciência procura hoje explicação para a própria vida.

No misticismo dos alquimistas ela é assim, o Santo Graal da Física moderna na procura da Grande Unificação das forças que actuam na Natureza.

* Dept. de Química
Universidade de Coimbra
3000 Coimbra – Portugal

REFERÊNCIAS

1. *Le Monde Étrange des particules* in Les Dossiers de Science & Vie Junior – Dossier hors série, nº 34 Oct.1998; J. Dias de Deus, *Ciência, Curiosidade e Maldição*, Publ. Gradiva, Ciência Aberta11, Lisboa 1986.
2. J. M. Anes in Victor Mendanha, *Diálogos Filosóficos e Alquímicos* – Lisboa, Ed. Pergaminho 1996, pp. 199ss.
3. Idem, *o. cit.*, p.201.
4. E.J. Holmyard, *A Alquimia* (Lisboa, Ed. Ulisseia, 1957, p.116.
5. E. Prado Coelho, *O Mito* in *Jornal o Público*, 26-03. – 1999, última página.
6. Idem, *loc. citado*.
7. M. Eliade, *Forgerons et Alchimistes* (Paris, Ed. Flammarion Ed., 1956), pp. 7-8.

Segurança em Laboratórios de Ensino ou Investigação em Química.

III – Jardim de Sílica e Outras Experiências Atractivas

M. FERNANDA N. N. CARVALHO* e CLEMENTINA TEIXEIRA**

O ensino experimental da química envolve um potencial risco mas, em muitos casos, permite uma aprendizagem com elevado carácter lúdico. Para além da perigosidade intrínseca das substâncias, algumas operações são em si mesmas perigosas e, por isso, é absolutamente essencial que a experimentação seja preparada com segurança atendendo ao critério S.O.L.- perigosidade da substância, da operação e do local de experimentação.

INTRODUÇÃO

A segurança em química é algo que, para ser eficaz, tem que fazer parte dos procedimentos naturais que o indivíduo adopta perante a execução de qualquer actividade experimental. Isto é, a segurança tem que fazer parte da própria experiência e esta deverá ser imaginada e preparada tendo em conta os cuidados de segurança necessários.

Num dos anteriores artigos desta série [1] foi apresentado o conceito S.O.L., com vista a equacionar a perigosidade da substância, da operação e do local de experimentação.

A perigosidade de uma substância é facilmente identificada através de um símbolo de perigo e de frases de risco e de segurança que lhe completam o sentido. As substâncias adquiridas comercialmente têm no rótulo, por disposição legal (decreto-lei nº 82/95 de 22 de Abril), um ou mais símbolos de perigo [2]. Os catálogos comerciais dispõem em muitos casos de idêntica informação e por vezes até mesmo de informação mais completa. Assim, ao proceder à aquisição das substâncias destinadas à realização de uma experiência, facilmente se tem um primeiro contacto com o seu potencial perigo. Para além disso as firmas fornecedoras de substâncias químicas *devem* fazê-las acompanhar da respectiva ficha de segurança. É claro que na maioria dos casos tal não se verifica! Todavia, se solicitado, estamos certas de que estas serão fornecidas.

É também bom que se saiba que apenas algumas substâncias têm a respectiva ficha de segurança traduzida em português [3]. Na Internet (por exemplo, <http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/ipcs.name.html>) estão disponíveis em inglês numerosas fichas de segurança (MSDS-Material Safety Data Sheet), que podem facilmente ser consultadas e mesmo imprimidas.

Atendendo ao interesse nas novas técnicas de comunicação, por que não imaginar um primeiro contacto dos alunos nas escolas com estas fontes de informação, através da Internet?

As fichas de segurança química são formadas por vários quadros nos quais existe informação referente às propriedades físico-químicas, à perigosidade e às medidas de prevenção e segurança relativas à substância em causa. Na figura 1 apresenta-se um esquema de ficha de segurança.

A informação disponível quanto à perigosidade de uma substância (S), excluídas as novas substâncias produzidas em laboratórios de investigação, leva-nos a admitir que é possível fazer experimentação em química com baixo risco, se *tidos os cuidados de segurança que a perigosidade da substância justifica e que pode levar mesmo à sua substituição por outra de menor perigosidade.*

O perigo que advém do tipo de operação (O), bem como do local em que se procede à experimentação (L), são outros dos parâmetros a ter em conta na avaliação do risco.

Neste trabalho apresentaremos algumas experiências focando em particular o risco da operação.

O risco associado à execução experimental (operação)

A análise do risco associado à execução de uma operação é bem mais subjectiva do que a referente às substâncias utilizadas numa dada experiência.

De um modo geral *avalia-se o perigo de uma operação pela possibilidade de esta fugir ao controlo do operador.* Há por vezes circunstâncias que facilitam essa fuga. Vejamos alguns exemplos concretos.

O uso de material de vidro é mais perigoso do que o uso de material de plástico inerte, no que respeita à possibilidade de cortes ou estilhaços. Contudo, em certos tipos de operação, o plástico pode reagir e o derrame das substâncias nele contidas pode apresentar um risco considerável. Este primeiro exemplo serve bem para esclarecer que não se pode aconselhar sempre um ou outro tipo de material e que a operação não é independente da substância nem do método. Há, no entanto, conhecimentos que, por geralmente aceites, podem constituir procedimentos aconselháveis. Por exemplo, as soluções aquosas, desde que não se proceda ao seu aquecimento podem, com vantagem, ser manipuladas usando material de plástico. Se for necessário proceder a aquecimento a sua substituição por vidro é então aconselhada.

As substâncias aquosas corrosivas, ácidas ou básicas, não devem ser utilizadas em recipientes de metal. É o caso das soluções usadas na preparação dos “minerais sintéticos”, tema discutido no segundo artigo desta série [1], os quais nunca deverão ser preparados em recipientes metálicos [4-6] (vide, anexo A).

Os resíduos de uma qualquer acção de experimentação em química mesmo que fracamente ácidos ou básicos não deverão ser recolhidos em reservatórios de metal. Este é um aspecto ilusoriamente pouco importante mas que deve ser tido em conta para evitar derrames ou outros acidentes, particularmente se o resíduo não for reciclado ou eliminado num curto espaço de tempo.

O transvase ou transfega de substâncias perigosas, vendidas a granel, para recipientes de uso corrente é uma operação com risco para o operador, se não forem tomadas as devidas precauções (uso de material de protecção individual) e para os que as utilizem posteriormente, se o rótulo não for correctamente copiado e o recipiente de natureza idêntica ao original.

Para além de considerações gerais do tipo das referidas, algumas

NOME			
N° CAS	Outras designações	ICSC: 0000	
N° REISQ		SÍMBOLOS DE PERIGO	
N° FISO		Consultar legislação nacional	
N° ONU			
N° das CE	Massa Atômica / Molecular:		
TIPOS DE RISCO/ EXPOSIÇÃO	PERIGOS AGUDOS/ SINTOMAS	PREVENÇÃO	PRIMEIROS SOCORROS/ AGENTES EXTINTORES
INCÊNDIO			
EXPLOÇÃO			
EXPOSIÇÃO			
<input type="checkbox"/> INALAÇÃO			
<input type="checkbox"/> PELE			
<input type="checkbox"/> OLHOS			
<input type="checkbox"/> INGESTÃO			
TRATAMENTO DE DERRAMES	ARMAZENAMENTO	EMBALAGEM E ETIQUETAGEM	
INFORMAÇÕES ADICIONAIS			
VER INFORMAÇÃO IMPORTANTE NO VERSO			
ICSC: 0000			
AVISERTÊNCIA LEGAL IMPORTANTE NO VERSO			

D A D O S J M P O R T A N T E S	ESTADO FÍSICO	VIAS DE EXPOSIÇÃO:
	PERIGOS QUÍMICOS	RISCOS POR INALAÇÃO:
		EFEITOS DA EXPOSIÇÃO DE CURTA DURAÇÃO:
		EFEITOS DA EXPOSIÇÃO DE LONGA DURAÇÃO OU REPETIDA:
	VALORES LIMITE DE EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL	
PROPRIEDADES FÍSICAS		
DADOS AMBIENTAIS		
NOTAS		
INFORMAÇÕES ADICIONAIS		
ICSC: 0000		
Programa Internacional de Segurança Química - Comissões Europeias		
		NOME

Fig. 1 - Esquema de uma ficha de segurança [3].

das experiências vulgarmente efectuadas no ensino e divulgação da química envolvem operações perigosas do ponto de vista de exposição pessoal e mesmo ambiental. O seu risco pode e deve ser diminuído, através de uma correcta prática operatória.

A título de exemplo e sem pretensão de fazer uma escolha muito selectiva ou exaustiva, são aqui referidas algumas das experiências geralmente realizadas com o objectivo de aliciar os alunos para o estudo da química. No entanto, para que tanto demonstradores como observadores não corram riscos desnecessários, aqui ficam alguns conselhos de segurança.

Experiências com Metais

O Jardim de sílica (Jardins proibidos?...Com certeza que não!)

Uma das experiências com metais amplamente divulgada e de fácil execução é o jardim de sílica

[4,5,7-13]. É uma experiência muito antiga [9] e o resultado pode ser visualmente espectacular, figuras 2-4.

A experiência consiste em promover a precipitação ascendente de espécies vulgarmente designadas por "silicatos" de metais. O fenómeno ocorre por osmose e a velocidade do processo depende fortemente do tipo de sal utilizado e, sobretudo, da sua solubilidade em água. A espectacularidade da experiência provém da cor e da cinética de precipitação dos sais dos metais usados. No anexo B, encontram-se resumidas as principais fases envolvidas no mecanismo deste fenómeno.

Na tabela 1, estão referidos os reagentes mais comuns na preparação do jardim de sílica, com indicação do respectivo símbolo de perigo e, sempre que possível, as frases de risco e segurança associadas. Alguns destes símbolos e frases foram ante-

riormente mencionados [1]. Embora correndo o risco de repetição, consideramos que a sua inclusão, aqui, facilita a consulta por aqueles que pretendam fazer este tipo de experiência, tendo em atenção os cuidados de segurança necessários para que o risco seja aceitável.

A operação de dispersar os cristais sobre a superfície da solução de silicato de sódio é, do ponto de vista de execução, muito simples. No entanto, envolve um elevado risco de inalação de partículas das substâncias dispersadas. Qualquer pessoa, ao executar ou mesmo só ao observar esta operação, deve manter uma postura correcta, por forma a manter a boca e o nariz afastados do ponto de dispersão. Se as quantidades de substâncias usadas forem consideráveis é necessária a utilização de equipamento de protecção pessoal adequado.



Fig. 2 - Os jardins de sílica "On the Rocks", construídos com as amostras preteridas da cristalização sobre suportes rugosos [4, 7, 14]. Preparado por Palmira Ferreira da Silva, IST.



Fig. 3 - Um jardim em micro-escala (frasco de injeções) [7, 14]. Aparentemente Glauber foi o primeiro a "plantar uma árvore de ferro" em 1684 [9, 14]. Estas "árvores" são esplendidamente descritas na obra literária *Fausto*, da autoria de Thomas Mann [15]. A adição intermitente de solução de silicato de sódio a grânulos de nitrato férrico hidratado provoca este efeito nodular muito atractivo.

No sentido de diminuir o risco, uma das tendências actuais no ensino da química experimental é a implementação do "Laboratório Verde", em que se usam reagentes em muito pequenas quantidades (micro-escala, passando do mole para o micromole).

Visa-se desse modo reduzir os riscos pessoais, o custo e ainda os resíduos da experiência. De facto, reduzindo a escala de experimentação, a probabilidade de que o *valor limite de tolerância* para a substância seja atingido diminui também, e efectivamente, o risco dimi-

nui. Contudo, neste caso, a experimentação à micro-escala feita em frascos de injeções, figura 4, pode não constituir apreciável vantagem, e não deverá ser usada para reduzir os cuidados de protecção pessoal. Com efeito, quanto mais pequeno for o jardim de sílica menores deverão ser os cristais usados, o que impõe remexer nos pós e portanto aumenta a probabilidade de inalação por parte do experimentador. Além do mais, alguns dos sais listados na tabela 1 são deliquescentes, formando frequentemente "torrões" demasiado grandes que devem ser partidos ao executar a experiência. Assim sendo, o uso de máscara de pós e luvas é aconselhável em qualquer das escalas [2] (consideramos o uso de óculos e bata obrigatório, em quaisquer circunstâncias associadas ao trabalho laboratorial). Se esta experiência for efectuada com carácter lúdico por alunos das escolas, e nela forem incluídas substâncias perigosas, é então aconselhável que se realize na "hotte". De entre as substâncias geralmente usadas para fazer o "jardim de sílica" os sais de níquel e de uranilo (por exemplo, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) são cancerígenos e além disso *estes últimos são radioactivos, pelo que deverão ser evitados.*

Note-se ainda que a solução de silicato de sódio usada para promover o crescimento do "jardim" é extremamente concentrada e corrosiva. Esta solução pode fazer-se por diluição da solução comercial de silicato de sódio ($d=1.33$) ou por dissolução de metassilicato de sódio Na_2SiO_3 . Em qualquer dos casos a sua preparação exige a utilização de equipamento de protecção pessoal (bata e luvas no primeiro caso e ainda máscara de pós no segundo).

O vulcão

Uma outra experiência sempre espectacular, e bastante divulgada [8,16,17] é a decomposição do dicromato de amónio com libertação de azoto e formação de trióxido de dicrómio, a qual na sua versão mais elaborada recorre ainda à associação com o magnésio (fita) para que o vulcão adquira um maior brilho, Figura 5, (anexo C).

Tabela 1 – Substâncias utilizadas na preparação do “jardim de sílica” [4,7], sua perigosidade e conselhos de prudência^a.

Substância	Designação de Perigo	Frase de Risco	Frase de Segurança	VLE mg/m ³
Na ₂ SiO ₃	Nocivo	R 20/22-38	S 24/25	
CuSO ₄ ·5H ₂ O	Nocivo	R 22-36/38	S22	
CuCl ₂ ·2H ₂ O	Tóxico	R 25-36	S44	1
Cu(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Nocivo	R 22-38	S 24/25	
NiSO ₄ ·6H ₂ O	Tóxico/carcinogénico ^b	R 22-40-42/43	S22-36/37	0,1 (Ni)
NiCl ₂ ·6H ₂ O	Tóxico/carcinogénico ^b	R 43-49	S53-44	
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Tóxico /Oxidante / carcinogénico ^b	R 8-22-43-49	S53	
Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4 H ₂ O	Tóxico / carcinogénico ^c	R 45-20/21/22-36/37/38	S53-45-26-27-36/37/39	
Mn SO ₄ ·H ₂ O	Tóxico ^d	R 48/20/22	S22	0,2
MnCl ₂ ·4H ₂ O	Nocivo, Irritante	R 20/21/22-36/37/38/40	S 26-27-36/37/39	
Mn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	Oxidante	R 8-20/21/22-40	S 17-26-27-36/37/39	
FeCl ₂ ·4H ₂ O	Nocivo	R 22-38-41	S 26-26-27-36/37/39	
FeSO ₄ ·7H ₂ O	Irritante	R 22-36/37/38	S 26-36	
FeCl ₃ ·6H ₂ O	Nocivo	R 34-20/21/22	S 26-27-36/37/39	
Fe(NO) ₃ ·9H ₂ O	Irritante /oxidante	R 8-20/22-36/37/38	S 24/25	
CrCl ₃ ·6H ₂ O	Tóxico /carcinogénico ^b	R 21/22	S 24/25	0,5 (Cr)
Cr ₂ (SO ₄) ₃ ·xH ₂ O	Tóxico /carcinogénico ^b	R 34-20/21/22	S 26-27-28-36/37/39	0,5 (Cr)
CoSO ₄ ·7H ₂ O	Tóxico /carcinogénico ^d	R22-36/38-43-49	S 44-53	0,02 (Co)
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Tóxico ^e	R 22-49	S 24/25-44-53	0,02 (Co)
CoCl ₂ ·6H ₂ O	Tóxico ^e	R 25-45	S 24/25-44-53	0,02 (Co)
Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Tóxico ^e	R 22-49	S 24/25-44-53	
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Nocivo	R 36/38	S 17-26-27-36/37/39	
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Nocivo / Oxidante	R 22	S 24/25	
SrCl ₂ ·6H ₂ O	NR			
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	Nocivo	R 20/21/22	S 36	2
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Oxidante			
MgSO ₄ ·7H ₂ O	NR	R22-40-42/43	S22-36/37	
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Oxidante	R 8	S 24/25	
CaCl ₂ ·6H ₂ O	Irritante	R 36	S 22-24	
UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Tóxico / Radioactivo	R 26/28-33	S 20/21-45	
Fenoltaleína	NR	R 36/37/38	S 26-36	

NR - Não Referido

^a Referências [24-26]. Representa-se por (- traço) a separação entre dois valores de R ou de S. ^b Actividade carcinogénica confirmada em humanos, Classe A1 (IARC). ^c Os compostos de níquel são reconhecidos como cancerígenos para humanos, embora este não se encontre discriminado em particular. ^d Não carcinogénico para humanos Classe A3 (IARC). ^e Não há valores individuais disponíveis mas a ACGIH (1995) indica 0.02 mg/m³ para o Co e seus compostos inorgânicos, Classe A3 (IARC).

A operação de manuseamento de compostos sólidos em forma de pó tem sempre um risco de inalação elevado. *A probabilidade de que a substância inalada produza efeitos adversos no operador depende das respectivas características de perigosidade.*

À semelhança do que se fez para a experiência do “jardim de sílica”, na tabela 2 estão indicadas as características de perigosidade de cada uma das substâncias envolvidas na experiência do vulcão.

Aquí a operação de *empilhar o dicromato de amónio finamente dividido é uma operação com elevado risco de inalação*. O (NH₄)₂Cr₂O₇ é um sal em que o crómio se encontra no estado

de oxidação seis e como *todos os sais de Cr(VI)*, é classificado como *cancerígeno* para os humanos (classe A1 da IARC).

Durante a actividade do vulcão liberta-se grande quantidade de dióxido de azoto que arrasta consigo pequenas partículas de dicromato por reagir e óxido de crómio já formado. Se a experiência for realizada na bancada, em sistema aberto, na sua proximidade nota-se um cheiro característico o que significa que são inaladas partículas do reagente e produtos da reacção, isto é, há elevado risco para eventuais espectadores não protegidos.

A realização desta experiência ou de outras do mesmo tipo, mesmo

em pequena escala, desde que em ambiente confinado, requer, da parte do experimentador, conhecimento do perigo que as substâncias manipuladas envolvem e do risco da operação que efectua, com vista à utilização do equipamento de protecção adequada.

A manipulação de sais de Cr(VI) exige *rigorosos cuidados de segurança e a experiência do vulcão não deverá ser efectuada fora da câmara exaustora*. Mais ainda, a experiência não deverá ser realizada em grande escala e exige do experimentador/demonstrador protecção pessoal adequada (luvas, máscara de pós e bata).

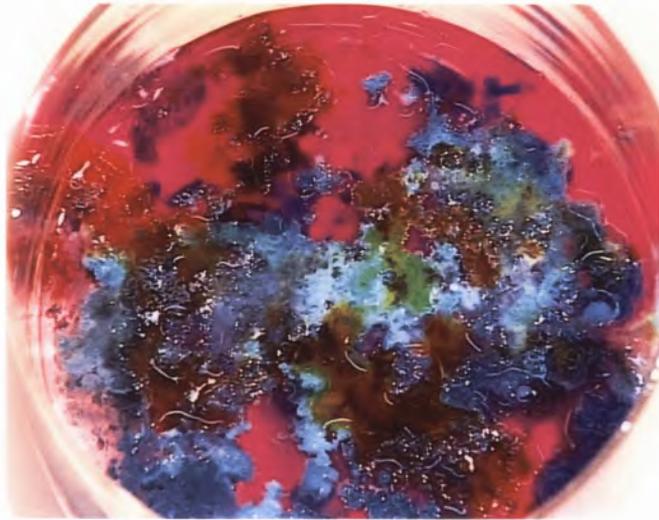


Fig. 4 - Impressionismo na Química inspirado em Van Gogh? Um jardim plano, "plantado" na superfície livre da solução de silicato de sódio [7, 8, 10, 14]. A cor carmim provém da adição de fenolftaleína. Executado na Escola Secundária Manuel Cargaleiro, Maio de 1998, Programa Ciência Viva II.



Fig. 5 - O vulcão. Executado na Escola Secundária Alfredo dos Reis Silveira, Maio de 1997, Programa Ciência Viva I [8].

O banco misterioso (*águas de cristalização*).

Uma outra experiência em que o risco está claramente associado à operação é a experiência do banco [8,18] (anexo D). Nesta experiência "faz-se magia" ao suspender um banco segurando num copo sobre ele colocado, Figura 6.

Trata-se de uma experiência aliciante e espectacular ligada ao tema

da cristalização, mas existem nela riscos químicos e riscos físicos para o experimentador.

Os riscos químicos estão associados à perigosidade das substâncias manipuladas. Os riscos físicos resultam do equipamento (material) utilizado.

Na Tabela 2 encontram-se listadas as características de perigo das substâncias envolvidas nesta experiência.

O hidróxido de bário² é um pó microcristalino, tóxico, e a sua manipulação exige o uso de máscara de pós e luvas. Além disso, durante a reacção forma-se amoníaco que é também tóxico, pelo que a experiência deverá ser efectuada em ambiente bem arejado ou na câmara exaustora.

Nesta experiência, ainda que sejam tomadas todas as medidas de protecção química, existe o perigo associado à acção física de elevar o banco, pegando no copo em que a experiência decorreu. Facilmente se reconhece que bastará o copo ser de vidro e possuir alguma fissura ou fragilidade para que possa quebrar, em consequência do peso do banco, e em contacto com a mão do experimentador possa produzir ferimentos. O derrame das substâncias contidas no copo poderá contaminar a pele do experimentador e mesmo de eventuais observadores, para além de que a sua inalação afectará todos. É pois essencial que a experiência seja precedida de uma escrupulosa verificação do material de vidro.

A caixinha mágica

A "caixinha mágica" é uma reacção de dupla substituição iónica (metátese) que também se liga ao tema da cristalização [8,19]. É feita no estado sólido e evidencia a existência da chamada "água de interposição" de um cristal, ou seja, água intersticial que fica ocluída na rede cristalina de substâncias sólidas, em cuja preparação há um passo de recristalização em solução aquosa. Consiste na formação de um sal amarelo de iodeto de chumbo por reacção de dois sais brancos, o nitrato de chumbo e o iodeto de potássio.

Tal como a experiência do banco, presta-se a ser usada em *sessões caseiras* de magia, caso seja possível dispor dos reagentes adequados. A perigosidade intrínseca das substâncias usadas é referida na tabela 2.

A mistura de dois sólidos finamente divididos é uma operação que facilmente foge ao controle do experimentador e origina contaminação da pele e inalação de pós. O uso de máscara de pós e luvas é pois essencial para o experimentador/demonstrador.

A ingestão, por descuido ou falta de higiene, é neste caso um perigo real, já que mãos mal lavadas podem contaminar alimentos ou cigarros.

Para além do risco pessoal, os sais de chumbo representam uma contaminação séria para o ambiente e a sua eliminação e preferencialmente a sua reciclagem deverão ser efectuadas³.

Mais uma vez, esta reacção efectuada em micro-escala e em solução aquosa, por observação directa ao microscópio, permite reduzir drasticamente as quantidades de reagentes utilizadas e exemplificar a cristalização de um sal de forma muito atractiva e muito menos poluente [7].

Ora está ora não está

A experiência ora está ora não está [8,20] também se baseia no aparecimento/desaparecimento de cor. É uma experiência que envolve a manipulação de sais de mercúrio que tal como o chumbo é um metal pesado. Contudo, ao contrário da anterior, esta experiência é feita em solução o que diminui consideravelmente o risco de inalação, embora haja o risco de contaminação da pele, pelo que é aconselhá-

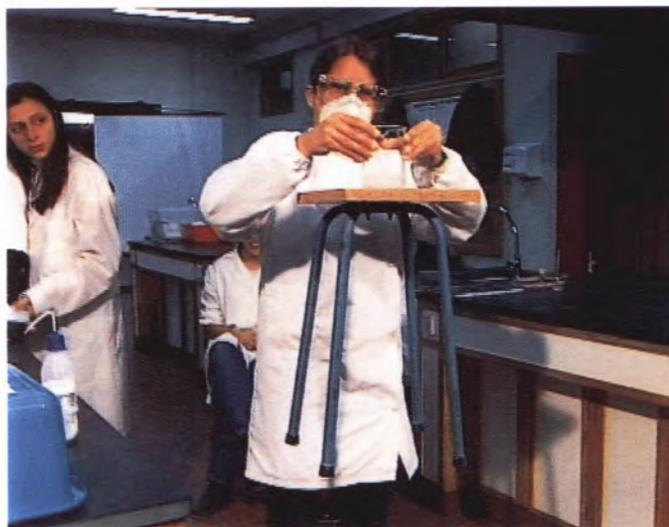


Fig. 6 - O banco. Executado na Escola Secundária Manuel Cargaleiro, Maio de 1997, Programa Ciência Viva I [8].

vel o uso de luvas. Note-se, todavia, que, a preparação das soluções a partir dos reagentes sólidos envolve o mesmo tipo de risco que já foi referido para as experiências anteriores (anexo E).

O uso de sais de mercúrio, e outros, pode ser questionável no ensino experimental da química e é sem dúvida desaconselhado por

quem desconheça os riscos pessoais e ambientais envolvidos. Todavia, convém reconhecer que o mercúrio, por exemplo, existe nos vulgares termómetros, nas pilhas e é de venda livre.

A falta de medidas atempadas no controle da deposição de metais pesados em lagos, rios e mares, é infelizmente responsável pela sua poluição.

Tabela 2 – Substâncias usadas em experiências para divulgação da química, sua perigosidade e conselhos de prudência^a.

Substância	Experiência	Designação de Perigo	Frase de Risco ^b	Frase de Segurança ^b	VLE mg / m ³
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	1	Explosivo / Irritante	R 8-36/37/38-43	S 28-35	0,05 (Cr)
Cr ₂ O ₃	1	Tóxico / Carcinogénico ^c	R 20/21/22-36/37/38-43	S 26-36	0,05 (Cr)
Mg	1	NR	R 11-15	S 7/8-43	
Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	2	Tóxico / Corrosivo	R 20/22-34	S 26-28	0,5 (Ba)
Ba(SCN) ₂	2	NR	R 20/22-32	S 13-28	
NH ₄ SCN	2	Nocivo	R 20/21/22-32	S 2-13	
NH ₃ (gás)	2	Tóxico ^c	R 10-23	S 7/9-16-38	17
Pb(NO ₃) ₂	3	Nocivo / Oxidante	R 20/22-33	S 13-20/21	0,15
PbI ₂	3	Nocivo / Irritante	R 20/22-33	S 13-20/21	0,05 (Pb)
KI	3 / 4	Nocivo	R 63-42/43-36/37/38	S 22-26-36	
HgCl ₂	4	Tóxico	R 26/27/28-33	S 1/2-7-28-29-45	0,1 ^d
HgI ₄ ²⁻	4	NR ^f			
Etanol		Inflamável	R 10-26/27/ 28-34-40	S 9-23-45	1000
Acetona		Inflamável	R 11	S 9-16-23-33	750

NR - Não Referido

1- Vulcão; 2- Banco Misterioso; 3- Caixa Mágica; 4-Ora está ora não está;

^a Referências [24-26]. Representa-se por (- traço) a separação entre dois valores de R ou de S. ^b Ver referência [1] para significado. ^c Também oxidante.

^d Referido a exposição cutânea. ^e As soluções de concentração superior a 35% têm propriedades corrosivas e irritantes. ^f Trata-se de um produto de síntese laboratorial. Na ausência de informação, os critérios de segurança devem ser os relativos aos outros compostos de Hg(II).

Conclusões

Tal como já foi referido, estas são apenas algumas das muitas experiências em que a operação de dissolver, dispersar, misturar, empilhar, suspender, etc., têm risco elevado proveniente da manipulação de substâncias ou materiais perigosos. Além disso, *algumas delas envolvem um risco por vezes subtil que pode passar despercebido por quem as faz*. Haveria outras experiências e operações que poderiam ter sido consideradas. A escolha baseou-se no facto de estas experiências estarem de certa forma ligadas ao tema da cristalização, sobre o qual se centra esta série de artigos sobre segurança. Além disso, todas elas são visualmente atractivas e por isso têm sido amplamente divulgadas no nosso País [11].

Tal como anteriormente fizemos [1,2], chama-se a atenção para que a segurança na experimentação depende, para além das substâncias, quantidades e operações envolvidas, dos cuidados de higiene e limpeza de quem a ela procede. As boas condições do local de experimentação, laboratório ou não, são essenciais para diminuir o risco.

Em certos casos, a apresentação em vídeo destas e de outras experiências efectuadas correctamente, justifica-se plenamente quando não possam ser garantidas as condições operatórias de segurança. Esta prática permite ainda mostrar os erros mais comuns e ilustrar como se opera correctamente. A divulgação em vídeo de experiências com elevado risco, quando feita de forma alicianante, pode constituir um primeiro passo para, sem perigo, atrair futuros praticantes e ainda alertar para a identificação dos comportamentos de segurança. As versões interactivas das experiências, com a ilustração dos resultados decorrentes de uma experimentação de risco, deverão, no futuro, contribuir para obviar alguns incidentes, se não mesmo, acidentes. É claro que tanto o vídeo como o software são excelentes para a divulgação da química, principalmente às camadas mais jovens. Falta-lhes porém o "paladar",

o cheiro e a surpresa que são privilégio de quem realmente experimental!

Agradecimentos

Clementina Teixeira agradece: às entidades financiadoras do Projecto Rochas Ornamentais e Minerais Sintéticos, Programa Ciência Viva, Ministério da Ciência e da Tecnologia, P-046, PII-147, PIII-189C e PRODEP II-FOCO, Formação Contínua de Professores; à Doutora Palmira Ferreira da Silva a execução laboratorial dos jardins de sílica; às professoras das Escolas Secundárias Manuel Cargaleiro, Alfredo dos Reis Silveira e Palmela, a montagem, execução e "baptismo" da maioria das experiências comentadas nesta publicação, adaptadas do Summerlin [11].

* Segurança.

** *Experiências interactivas, "Minerais Sintéticos"*

¹ Consultar referência [2] para escolha do tipo de luvas e filtros para máscaras.

² *A título de curiosidade refira-se que a perigosidade de uma dada substância depende francamente das suas propriedades físico-químicas, em particular da solubilidade. Assim o cloreto de bário, muito solúvel em água, é fortemente tóxico por ingestão, enquanto que o sulfato de bário, praticamente insolúvel, pode ser usado como contraste em radiografias ao estômago.*

³ *Este é um assunto sobejamente importante para justificar um futuro artigo desta série.*

Anexo A

A preparação dos "minerais sintéticos" tem vindo a ser amplamente divulgada em publicações anteriores [1,4-8], pelo que se considera dispensável repetir sistematicamente a técnica geral da sua preparação. Apesar de envolver operações de cristalização aparentemente muito simples, tem-se constatado que, em alguns casos, estas podem fugir ao controlo do operador, sobretudo quando feitas em escolas, por alunos de faixas etárias mais baixas, ou até por operadores de outras áreas de especialização, com uma pre-

paração deficiente no âmbito da experimentação em química. A título de exemplo desastroso, felizmente sem consequências, cita-se o caso de um aluno que, entusiasmado com a preparação destas amostras revestidas com cristais, resolveu preparar soluções de sulfato de cobre em casa e numa panela de alumínio! O resultado foi um tacho convertido em passador e a solução derramada sobre a placa do fogão! Uma consulta rápida aos potenciais padrão de redução listados na série electroquímica dos metais ($E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}=0.34 \text{ V}$; $E^{\circ}_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1.66 \text{ V}$), permite uma utilização pedagógica desta experiência nefasta. Todavia, o perigo da utilização de utensílios metálicos ou seus derivados nestas preparações pode ser ainda bem mais subtil. Retomando os mesmos metais, refira-se a utilização de papel de alumínio furado durante a fase de crescimento dos cristais de sulfato de cobre, a qual tem sido de prática corrente nas aulas do FOCO do IST. Embora o seu uso para controlar a evaporação do solvente seja muito mais prático face a outras alternativas (película plástica aderente, vidro de relógio ou papel de filtro), bem pode o leitor poupar-se ao trabalho de fazer os furos, pois o par redox formado $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Al}(\text{s})$ disso se encarrega! Neste caso, a utilização de filme aderente bem ajustado ao copo, recorrendo se necessário a um elástico, é muito mais aconselhável, **por ser inerte**. Na Tabela 3 comentam-se as vantagens ou contra-indicações dos materiais usados no controlo da evaporação do solvente.

Vejam os outros exemplos. Sendo o alumínio um metal redutor e anfotérico, reage com ácidos e bases, oxidando-se e provocando a libertação de hidrogénio. Se os cristalizadores de uma turma inteira, tapados com este papel, forem colocados num frigorífico, durante um período longo necessário ao crescimento dos cristais, a acumulação de hidrogénio pode tornar-se significativa e perigosa, devido ao sistema automático de ignição por faísca destes electrodomésticos. Parece-nos pois que o filme plástico será a melhor solução a adoptar

Tabela 3 - Comparação dos métodos de controlo da evaporação no crescimento de cristais

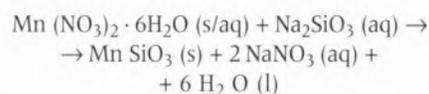
Método	Vantagens	Desvantagens
Vidro de relógio	Inerte Permite controlar a evaporação, descentrando a sua posição sobre o copo. Como é transparente permite observar melhor os cristais.	Não usar em laboratórios móveis. Parte com facilidade no transporte, originando estilhaços. A condensação da água que se evapora durante o crescimento dos cristais provoca uma perturbação que pode levar a irregularidades e imperfeições dos cristais obtidos.
Película aderente	Inerte, barato. Com furos permite a evaporação. Permite observar os cristais.	É o método ideal. Se for difícil de fixar usar elástico à volta dos copos.
Papel de filtro	Com furos permite a evaporação.	Não permite observar os cristais. Ensopa com a água do banho-maria usada na mala térmica
Papel de alumínio	É fácil de fixar e prático.	Reage com soluções básicas e outras como, por exemplo, soluções de sulfato de cobre; pode dar origem à libertação de hidrogénio. Como não é inerte é de evitar o seu uso. Não permite observar os cristais.

neste caso específico, a não ser que haja o propósito de abordar, numa aula, este tipo de reacções relativas à química descritiva do alumínio [21].

Anexo B

Na literatura [7,10-14] há várias alternativas experimentais para a preparação do jardim de sílica. No entanto, a explicação mecanística ou não é abordada ou não está desenvolvida e actualizada. De facto, os precipitados que desafiam as leis da gravidade, crescendo de forma ascendente para a superfície livre da solução, são misturas muito complexas de silicatos metálicos [4], ácido silícico ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), hidróxidos e sais básicos mistos derivados do composto inicial utilizado. Provavelmente ainda hoje não estão completamente identificados em alguns dos casos. Em vez de lhes chamarmos simplesmente "silicatos metálicos", seria talvez preferível salientar a presença predominante dos hidróxidos e do ácido silícico. Este último constitui a famosa membrana coloidal através da qual se dá a osmose. A sua formação deve-se ao abaixamento de pH *in situ*, que resulta quer da dissolução do sal (na maioria os sais utilizados comportam-se como ácidos de Brønsted, formando soluções ácidas) quer da precipitação dos hidróxidos. A designação de "silicato metálico" é, portanto, pouco correcta na maioria dos casos, camuflando uma realidade

demasiado complexa para ser explicada a crianças ou mesmo a adolescentes ao nível do ensino secundário. Uma tentativa muito simplista de descrever este processo é através da reacção abaixo indicada, em que pelo menos o silicato metálico se encontra caracterizado e referido como tal na literatura [22,23].



Quadro 1 - Jardim de sílica - as principais fases do seu mecanismo

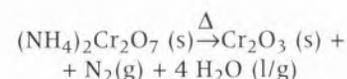
- Dissolução do sal metálico hidratado, com eventual formação de uma solução ácida.
- Formação de uma membrana coloidal de ácido silícico, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, formando um "envelope" à volta do cristal (devido ao abaixamento de pH *in situ*).
- O gel funciona como uma membrana semi-permeável, permitindo a passagem, por osmose, de água e OH^- .
- Precipitação de hidróxidos do metal e de outras espécies complexas, continuando a baixar o pH *in situ*.
- Continuação da dissolução do cristal, aumento da concentração de iões metálicos do lado de dentro da membrana. Aumento da pressão osmótica e ruptura da membrana.
- Propagação do fenómeno de crescimento tubular em direcção à superfície livre do líquido, com uma pequena bolha de ar na ponta.
- Cristalização **muito lenta** tornando as formações quebradiças.

Outro erro comum diz respeito à designação de cristais atribuída às vistosas formações tubulares. Estas só se tornam cristalinas por envelhecimento muito lento, ficando então muito frágeis e quebradiças. Por isso mesmo, afirmar que nesta experiência se formam cristais não será, em geral, muito correcto. No quadro 1 apresentam-se as fases mais importantes deste processo.

Salienta-se ainda que a velocidade de crescimento ascendente destes jardins, constitui uma verdadeira escala da solubilidade dos sais metálicos em solução aquosa e esse é o fundamento da "corrida dos silicatos" [7]. Para cada metal, o nitrato e o cloreto são em geral os mais velozes, ultrapassando de longe os sulfatos. Por isso mesmo devem ser preferidos, para conseguir um efeito mais espectacular.

Anexo C

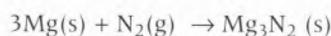
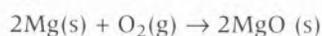
Na reacção do vulcão [16,17], a seguir indicada, podem ser utilizados os seguintes aditivos para a ignição



com vista a aumentar a espectacularidade etanol ou acetona, como

combustíveis: nitrato de potássio como alimentador de chama; a mistura permanganato de potássio e glicerina (auto-ignição); fita de magnésio como combustível e abrilhantador da chama.

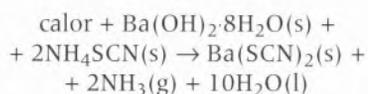
A combustão do magnésio provoca a formação simultânea do óxido e do nitreto, o que dá origem a grande libertação de energia, provocando a emissão de radiação ultravioleta.



O efeito de vulcão, embora menos espectacular, pode ser obtido por reacção de dicromato de potássio com ácido oxálico.

Anexo D

“Banco misterioso”, “Supercola”, “Água de cristalização”, são nomes comuns para designar a reacção fortemente endotérmica do hidróxido de bário com tiocianato de amónio [18]:



É uma reacção muito sugestiva para comprovar a existência de águas de hidratação ou cristalização de um cristal. Do ponto de vista termodinâmico esta reacção é espontânea, embora fortemente endotérmica, devido ao aumento de entropia que corresponde à formação de um líquido (água) e de um gás (amónio). A energia inicial é necessária para destruir a rede cristalina. A reacção, que envolve inicialmente dois sólidos, acaba com a formação de uma suspensão aquosa, resultante da libertação da chamada “água de constituição”. Esta experiência também está relacionada, tal como a que se segue, com a existência de “água de interposição” e pode ser feita seguindo as instruções indicadas no Quadro 2:

Quadro 2 – Águas de Cristalização

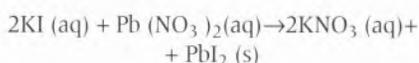
- 1- Introduzir cerca de 20 g de cristais de hidróxido de bário hidratado num copo de 50 ml (usar óculos e máscara de pós, pois o composto de bário é tóxico).
- 2- Adicionar em seguida 10 g de tiocianato de amónio (pode usar cloreto de amónio ou nitrato de amónio em vez do tiocianato).
- 3- Misturar os dois sólidos com uma espátula de madeira.
- 4- Colocar o copo sobre um pequeno bloco de madeira onde se derramou um pouco de água. Após alguns minutos o copo arrefece brutalmente e provoca a congelação da água, ficando preso ao bloco de madeira.

Aumentando as quantidades de reagentes para o dobro e utilizando um copo de vidro de cerca de 500 ml pode-se levantar um banco de madeira, se sobre ele for colocada uma folha de papel de filtro embebida em água.

Anexo E

A caixinha mágica

Nitrato de chumbo e iodeto de potássio, dois sólidos brancos, reagem no estado sólido, formando iodeto de chumbo, um sal amarelo [19]. Esta reacção feita quer no estado sólido, quer em solução, é muito utilizada ao nível do ensino secundário:

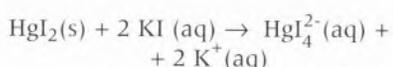
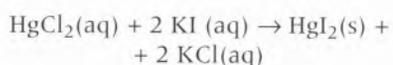


Do ponto de vista pedagógico pode ser explorada como um exemplo de reacção de precipitação por dupla substituição iónica e como ilustrativa de um dos métodos químicos de cristalização por reacção [7].

Ora está ora não está

É uma adaptação da obra de Summerlin [20] feita pelos docentes da Escola Secundária Manuel Cargaleiro. Trata-se de uma reacção de precipitação espectacular, à qual se segue uma complexação, dando origem a uma espécie incolor.

No primeiro passo, forma-se iodeto mercúrico, de cor laranja, a partir de soluções incolores de iodeto de potássio e de cloreto mercúrico. Por reacção com excesso de solução de iodeto de potássio e agitação, forma-se um complexo incolor de mercúrio.



REFERÊNCIAS

1. M.F.N.N. Carvalho, C.Teixeira, *Segurança em laboratórios de ensino de química e investigação. II—Aplicação a casos concretos. “On the Rocks...” Em segurança com Rs e Ss! - Química, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, 69 (1998) 14.*
2. M.F.N.N. Carvalho, *Segurança em laboratórios de ensino de química e investigação. I- Considerações gerais - Química, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, 69 (1998) 7.*
3. Fichas Internacionais de Segurança Química, Primeira Série, *Programa Internacional de Segurança Química (PNUA/OIT/OMS) Segurança e Saúde Industrial* EUR 12561/2 PT, 1992.
4. C. Teixeira, A. Santana, C. Mesquita, “On the Rocks”, *Química, Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, 53 (1994) 50.*
5. C. Teixeira, *O livro das pedras. Partes I e II, 2ª edição*, Lisboa, Instituto Superior Técnico. (A primeira publicação foi feita em Setembro de 1995. Esta edição tem vindo a ser posteriormente rectificada e prevê-se que a sua edição final seja feita em 1999).
6. C. Teixeira, “On the Rocks”, *Crystallization on Rough Surfaces*, Vídeo nº2, Produção do Núcleo de Audiovisuais do Instituto Superior Técnico, Lisboa, 1997.
7. C. Teixeira, N. Lourenço, S. Matos, M. J. Rodrigues, M. C. Silvério, I. Silva, M. F. Coelho, A. M. Moraes, M. F. Soares, A. A. Gomes em “Rochas Ornamentais e Minerais Sintéticos - Experiências Interactivas”, *Metodologia do Ensino das Ciências- Investigação e Prática dos Professores*, V. M. Trindade (Coord.), Secção de Educação, Departamento de Pedagogia e Educação, Universidade de Évora, 1999, 247-261. Referências aí citadas.

8. C. Teixeira, M. J. Rodrigues, S. Matos, N. Lourenço, I. Silva, M. C. Silvério, M. F. Coelho, A. A. Gomes, A. M. Morais, M. F. Soares, G. L. Libânio, *As Rochas Ornamentais e Os Minerais Sintéticos, Documentário-Escolas, Vídeo nº 3*, Produção do Núcleo de Audiovisuais do Instituto Superior Técnico, 1997.
9. Quincke, *Ann. Phys.* (4) **9** (1902) 1.
10. L. V. Mullin, *Chemistry Experiments for Children*, Dover Publications Inc., New York, 1968, p. 58.
11. L. R. Summerlin, J. L. Ealy, Jr., *"Demonstrações de Química"*, vol.1, 2ª ed., SPQ, 1993, p. 42.
12. B. Z. Shakhshiri, *Chemical Demonstrations, A Handbook for Teachers of Chemistry*, The University of Wisconsin Press, vol. 3, 1989, p. 379.
13. H. W. Roesky, K. Möckel, *Chemical Curiosities*, VCH Publishers Inc., New York, NY (USA) 1996, p. 23.
14. Vídeo demonstrativo *"Jardim de Sílica e Corrida de Silicatos"*. Instituto Superior Técnico, em preparação.
15. Thomas Mann, *"Doutor Fausto"*, Publicações Dom Quixote, Lisboa, p. 26, 1996.
16. Referência 13, p. 78.
17. B. Z. Shakhshiri, *Chemical Demonstrations, A Handbook for Teachers of Chemistry*, The University of Wisconsin Press, vol. 1, 1983, p. 81.
18. Referência 11, p. 76; referência 17, p. 10.
19. Referência 11, p. 132; referência 17, p. 286.
20. Referência 11, p. 124; referência 17, p. 271.
21. "Rochas Ornamentais e Minerais Sintéticos - Uma Aplicação à Química do Alumínio", N. Lourenço, S. Madeira, S. Matos, C. Teixeira, XV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, Porto, 22-25 de Maio de 1996.
22. Sr. R. J. Lewis, *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 12th ed.; Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1993: consultar, por exemplo, a definição de silicato de cobre.
23. *The Merck Index*, 11th ed.; Merck & Company Inc., Rahway, N. J., USA, 1989.
24. G.L. Hathaway, N.H. Proctor, J.P. Hughes, *Chemical Hazards of the Workplace*, 4ª ed., ITP Van Nostrand Reinhold, 1996.
25. G. Aylward, T. Findlay, *SI Chemical Data*, 3ª ed., John Wiley & Sons, 1994.
26. Ficha de segurança quando disponível.

* Centro de Química Estrutural, Complexo I, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais 1049-001 Lisboa
e-mail: fernanda@alfa.ist.utl.pt
e-mail: pcclementina@alfa.ist.utl.pt



SOCIEDADE
PORTUGUESA
DE QUÍMICA

**COLABORE
COM A
SOCIEDADE**

**NÃO ATRASE O
PAGAMENTO DAS
SUAS QUOTAS**

SPQ – QUOTAS

Sócio Efectivo	5 500\$00
Sócio Estudante	3 000\$00
Sócio Casal	8 500\$00

Ensino Experimental da Química e Formação de Professores:

Determinação da acidez total de um vinho

— Um percurso de investigação-acção[†]

B. M. PAIVA GONÇALVES*

Investigações em Ensino das Ciências questionam que a eficácia do trabalho laboratorial no ensino da Química e apontam geralmente para uma muito pequena contribuição deste como forma de proporcionar compreensão de conteúdos de Química pelos alunos (Hodson, 1990; Johnstone e Wham, 1982).

Da sua experiência, como professora do ensino secundário, a autora notou quase sempre esse problema. Daí surgiu um desejo de estudar e proceder à reformulação de um trabalho laboratorial rico em conteúdos químicos. Este estudo, apresentado neste artigo, baseou-se numa metodologia Investigação-Acção e constituiu o trabalho de dissertação da autora no mestrado em Ensino de Física e Química da Universidade de Aveiro.

O trabalho laboratorial escolhido faz parte do currículo da disciplina de Técnicas Laboratoriais de Química do Ensino Secundário e tem por título "Determinação da acidez total de um vinho". Trata-se de um trabalho potencialmente interessante e pertinente, dado que estão interligados conceitos de Química com situações do dia-a-dia, a abordagem laboratorial tradicional privilegia uma exploração instrumental centrada nos procedimentos laboratoriais a efectuar. Esta forma de trabalho de laboratório poderá ser limitativa para a compreensão da Química, e em particular dos conceitos químicos envolvidos.

O estudo desenvolveu-se em três fases. Numa primeira fase (pré-operacional) introduziram-se alterações no protocolo inicialmente proposto, de forma a torná-lo mais enriquecedor, no sentido de uma melhor exploração da articulação entre aspectos conceptuais e experimentais da Química. Para a reformulação do protocolo seguiu-se uma metodologia construtivista tendo-se obtido previamente informações de professores do 4º grupo B assim como de alunos da referida disciplina sobre aspectos críticos a ter em conta. Com base nos elementos recolhidos reformulou-se o protocolo inicial incluindo nele questões a que o aluno deve tentar responder antes da aula, de forma a reflectir sobre as razões dos procedimentos a seguir. Estas foram posteriormente debatidas na aula. Também se obtiveram pistas para exploração de estratégias de ensino.

Além das alterações efectuadas a nível do protocolo, introduziram-se também mudanças na organização do trabalho laboratorial. Neste sentido, depois de terem sido debatidas na aula dificuldades encontradas pelos alunos nas questões do protocolo, passou-se à observação e análise de um curto documento vídeo, previamente elaborado pela autora, dado que os alunos que iriam executar este trabalho laboratorial não tinham familiarização com as técnicas propriamente ditas de titulação. Este documento apresenta uma execução laboratorial deste trabalho, com os passos principais do procedimento experimental, incluindo aspectos de segurança. Por fim, de forma a ajudar os alunos a compreender a estrutura do trabalho laboratorial foi analisado um diagrama sistémico do mesmo.

Numa segunda fase (fase operacional), passou-se à execução laboratorial, propriamente dita, após ter havido uma reflexão global sobre o trabalho a efectuar.

A terceira fase (fase pós-operacional) consistiu num reflexão crítica envolvendo os alunos e a professora.

Apesar das limitações do estudo, o balanço crítico deste percurso de Investigação-Acção, quer do ponto de vista dos alunos envolvidos neste trabalho quer da investigadora, aponta globalmente para a consecução das finalidades enunciadas. São apresentadas sugestões tendo em vista um olhar mais crítico sobre o trabalho laboratorial para uma melhor compreensão da Química.

[†] *Dissertação de Mestrado em Ensino de Física e Química, apresentada na Universidade de Aveiro, em 1997, sob orientação de António F. Cachapuz.*

* *Professora do Quadro de Nomeação Definitiva da Escola Secundária António Nobre, Porto*

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Hodson, D., *A critical look at practical work in school science*. School Science Review, March 1990, Vol. 70 (256) 33-39.

Johnstone, A., Wham, A., *The demands of practical work*. Education in Chemistry, Maio 1982, 71-73.



Equipamento de Laboratório

Balanças - Centrífugas - Aparelhos de pH - Tituladores
Condutoímetros - 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

O Trabalho Experimental e o Ensino da Química na Perspectiva de Trabalho Científico: Um Percurso de Investigação-Ação no Estudo do Tema Reacções Químicas e Energia[†]

ANA CRISTINA FALCÃO*

O que se passa frequentemente a nível dos currícula actuais de Física e Química, nomeadamente no ensino secundário, em que se privilegia a apresentação de conceitos e Leis acompanhados de uma série de exercícios rotineiros, onde o trabalho experimental é o simples seguimento de uma "receita" pré-estabelecida, é desafiante para qualquer professor interessado em reflectir sobre todo este processo, em melhorar o seu próprio ensino e em desempenhar um papel activo no ensino da sua disciplina, face aos desafios que a Educação em Ciência lança aos professores.

O estudo levado a cabo tem dois objectivos fundamentais: Por um lado, pretende conceber, desenvolver e validar uma estratégia de ensino, no âmbito da utilização do trabalho experimental como trabalho científico no Ensino Secundário, visando conteúdos da Unidade Temática "Trocas de Energia em Reacções Químicas", 11º ano de escolaridade, o que poderá levar os professores de Ciências a reflectir sobre como utilizam o trabalho experimental. Simultaneamente, pretende desenvolver um percurso de "investigação-ação" que contribua para o desenvolvimento académico e profissional da autora e possa vir a fomentar a reflexão de outros professores de Química/Ciências do Ensino Secundário sobre o seu ensino, no sentido de o melhorarem.

O objecto de estudo é o trabalho experimental numa perspectiva de trabalho científico, visando o desenvolvimento de competências, capacidades e atitudes, no ensino-aprendizagem da Química, no quadro do professor investigador do seu próprio ensino. Defendem-se propostas metodológicas epistemologicamente fundamentadas em quadros pós-positivistas, no âmbito da Nova Filosofia da Ciência, como alternativas válidas a práticas de ensino das Ciências, ainda dominantes e marcadas pelo paradigma positivista.

Escolheu-se uma tarefa CTS, isto é que relacionasse a ciência, a tecnologia e a sociedade, em particular interfaces entre a primeira e a última. A alimentação, o valor energético dos alimentos e a sua determinação, a noz na região de Trás-os-Montes e até a agricultura foram itens que convergiram para que a tarefa fosse: "Determinação da energia que se liberta na combustão de uma noz".

O percurso de ensino, neste estudo, de natureza ideográfica e do tipo qualitativo, foi dividido em três fases fundamentais. Na primeira fase, pré-operacional, houve uma introdução à unidade temática, seguindo-se uma contextualização e problematização do tema proposto, isto é, determinação do valor energético de uma noz. Ainda nesta fase, foi necessário os alunos planearem cuidadosamente um percurso experimental que permitisse chegar àquele objectivo. Na fase seguinte, operacional, a tarefa foi realizada pelos alunos de duas turmas distintas, distribuídos em equipas de trabalho, na Escola Secundária Emídio Garcia, em Bragança. De acordo com o planeamento de cada grupo os alunos realizaram então, as diferentes actividades. Após a realização da experiência, na fase pós-operacional, houve uma discussão intra e inter-grupos, onde se analisaram oralmente os resultados obtidos. Em seguida, fez-se uma reflexão crítica escrita de todo o trabalho: alunos e professor investigador. Aos alunos foi-lhes pedido que elaborassem, em casa, um relatório crítico individual. Finalmente, foi-lhes proposto responderem a três questões abertas relacionadas com a actividade, a metodologia e as dificuldades, numa ficha anónima de apreciação de todo o percurso experimental seguido. De todas as fases foram feitos registos áudio, das interações verbais dos alunos.

Os resultados obtidos, corroboraram a relevância da utilização do trabalho experimental numa pers-

pectiva de trabalho científico, nas aulas de Ciências-Físico-Químicas através de estratégias explorando em particular a problematização/contextualização, o planeamento, a aprendizagem cooperativa, o papel formativo do erro e a comunicação crítica.

Não se trata, naturalmente, de contemplar todos os aspectos em cada um dos trabalhos práticos que se realizem, mas de os ter em conta para os incorporar na medida do possível, sendo a questão essencial evitar que quase todas as práticas se reduzam ao simples seguimento por parte dos alunos de uma receita pré-estabelecida, sem nenhum problema para abordar, sem hipóteses para formular, sem permitir a possibilidade de discutir vários procedimentos, fazer previsões, desenvolver capacidades como espírito crítico e criatividade, realizar o trabalho de acordo com os seus procedimentos e discutir ideias e resultados com os outros grupos. Um laboratório escolar não é um laboratório de investigação científica nem se pretende que os alunos se considerem cientistas, o fundamental é que, de uma forma organizada, possam familiarizar-se com atitudes e metodologias científicas.

Deste modo, o trabalho dos professores, nomeadamente dos professores de Química/Ciências, passa por uma solução *semelhante* à dos alunos, isto é, implicação em tarefas abertas, criativas, na difusão de experiências inovadoras, nos intercâmbios entre grupos de professores, em resumo, num trabalho de investigação e inovação que pode transmitir à docência, ao mesmo tempo que à aprendizagem, todo o interesse de uma actividade científica. Mas não basta querer investigar o seu próprio ensino, é preciso saber como fazê-lo. Isto implicará todo um programa de formação dos professores, para que este modelo de aprendizagem das Ciências como actividade de investigação possa ser usado, criticado e portanto sujeito a melhoramentos.

Defende-se, então, uma cultura de formação, em que se fomentem e apoiem percursos de pesquisa que promovam uma outra apropriação pelos professores das suas práticas, isto é que confirmem sentido, unidade e coerência a factos, fenómenos e circunstâncias relativos ao ensino das Ciências, contribuindo para uma nova dinâmica de crescimento pessoal e profissional.

A perspectiva de trabalho experimental como trabalho científico usada, implica, também, uma outra maneira de estar dos alunos, nos processos de aquisição do conhecimento, nomeadamente, no facto de os alunos reconhecerem e assumirem o pluralismo metodológico como instrumento estratégico de apreensão do saber.

Apesar das limitações do estudo, por um lado inerentes à metodologia usada e por outro, as limitações características de um estudo de investigação-acção, como professora investigadora do meu próprio

ensino, foi uma experiência enriquecedora.

† *Dissertação de Mestrado em Ensino de Física e Química, apresentada em 1998, na Universidade de Aveiro por Ana Cristina Falcão, sob a orientação de António F. Cachapuz.*

* E-mail: nop00672@mail.telepac.pt

ALGUMAS REFERÊNCIAS USADAS NESTE TRABALHO:

ALIS, J.C. Trabajos prácticos de Física e Química como problemas. *Alambique, Didáctica de las Ciencias Experimentales*, 5 (1995) 67-76.

BORGFORD, C.L. e SUMMERLIN, L.R. *Chemical Activities*, American Chemical Society, Washington, (1988) 83-84.

CACHAPUZ, A., ROCHA, J. e JESUS, H. Química e ambiente -como de um problema ambiental se constitui uma estratégia de ensino do conceito de reacção química- ensino básico. *Boletim SPQ*, 38 (1989) 61-63.

CACHAPUZ, A. O Ensino da Química na Perspectiva de Trabalho Científico: O Exemplo da Termodinâmica. *Química Nova*, 18 (1) (1994), 91-96.

CACHAPUZ, A. Uma investigação mais relevante para os professores. *Noesis*, (1995) 42-45.

GIL PÉREZ, D. Contribución de la história y de la filosofía de las ciencias al desarrollo de un modelo de enseñanza/aprendizaje como investigación. *Enseñanza de las Ciencias*, 11 (2) (1993) 197-212.

GIL PÉREZ, D. New trends on science education. *Int. J. Sci. Educ.*, 18 (8) (1996) 889-901.

HODSON, D. Practical work in school science: Exploring some directions for change. *Int. J. Sci. Educ.*, 18 (7) (1996) 753-754.

MARTINS, I. P. e CACHAPUZ, A. How do pupils perceive the concept of energy in chemical situations? *School Science Review*, 781(257) (1990) 83-85.

MCNIFF, J., *Action Research- Principles and Practice*, Macmillan Education Ltd., London (1988).

Instituto Português da  Qualidade

Ministério da Indústria e Energia

PORTUGUESE INSTITUTE FOR QUALITY

Rua C. e Avenida dos Três Vales,
2825 MONTE DE CAPARICA
Portugal

Tel. (351) 294 81 00

Fax (351) 294 81 01

CERTIFICADO DE CONFORMIDADE

NUMERO

96/CEP.410

O INSTITUTO PORTUGUÊS DA QUALIDADE certifica que o Sistema da Qualidade da

SOQUÍMICA - SOCIEDADE DE REPRESENTAÇÕES DE QUÍMICA, LDA.

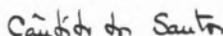
Rua Coronel Santos Pedroso, 15
1500 LISBOA
PORTUGAL

implantado na comercialização, manutenção e calibração de equipamentos de laboratório, cumpre os requisitos da Norma Portuguesa NP EN ISO 9002 - "Sistemas da Qualidade. Modelo de garantia da qualidade na produção, instalação e assistência após venda".

O presente certificado é emitido ao abrigo do Decreto-Lei n.º 234/93 de 2 de Julho, e de acordo com a Directiva CNQ 22 - "Certificação de sistemas da qualidade de empresas. Metodologias e regras gerais".

A presente certificação é válida por um período de três anos, renovável.

Monte de Caparica, 18 de Junho de 1996



Cândido dos Santos
Presidente



SOQUÍMICA

Sociedade de Representações e Química, Lda.

Rua Coronel Santos Pedroso, 15 • 1500 LISBOA • Tel.: 716 51 60 • Fax: 716 51 69

Sede Social: Av. da Liberdade, 220-2º • 129 LISBOA CODEX

Rua 5 de Outubro, 269 • 4100 PORTO • Tels.: 609 30 69 • Fax: 600 08 34

Email: soquimica@mail.telepac.pt; Internet: www.soquimica.pt

A. HANNA



A1. Medidor Portátil para Análise da Água: Mede Turvação, pH, Cloro, Bromo, Ferro, Iodo e Ácido Cianúrico

Na vasta gama de produtos Hanna Instruments, encontra-se este medidor portátil para análise da água, especialmente vocacionado para águas de abastecimento público, capaz de medir os parâmetros mais importantes de uma forma rápida e eficaz.

Efectuar medições no terreno - Turvação, pH, Cloro Livre e Total, Bromo, Iodo, Ferro e Ácido Cianúrico - com resultados equivalentes aos obtidos no laboratório e em poucos segundos, com o C102 passou a ser uma tarefa simples.

Para efectuar medições de turvação, o operador pode seleccionar o factor de calibração pré-programado calibrando assim o instrumento com as amostras e medindo a sua concentração ou absorvância relativa.

A memória do C102 permite armazenar até 25 valores de amostras medidas, juntamente com a hora e a data. A presença do "relógio" interno permite recuperar em qualquer momento os dados da última calibração, em conformidade com as normas GLP, garantindo o bom desempenho do instrumento e confiança nos resultados.

A alta tecnologia presente no C102 tornou possível a realização de um instrumento verdadeiramente portátil, com uma relação preço/qualidade insuperável e altamente competitiva.



A2. HI 964400 Medidor de Oxigénio Dissolvido de Bancada

Actualmente, efectuar medições com alto grau de precisão e registar dados, são duas exigências

fundamentais nos laboratórios. A resposta a estas exigências é o novo instrumento da Hanna, o HI 964400: um medidor de oxigénio dissolvido, de bancada, com microprocessador, registo de dados e interface RS232C. Com o HI 964400 as medições são directas, em ppm ou em %, o mostrador é largo (o que facilita a leitura), a calibração é automática para o oxigénio dissolvido e a temperatura (demorando apenas alguns segundos) e o instrumento reconhece automaticamente o valor de calibração.

O HI 964400 tem capacidade para registar até 8000 amostras divididas em 99 lotes e ainda a possibilidade de transferir dados para um computador através do interface RS232C.

Este instrumento está em conformidade com as directivas CE, o que garante maior segurança para o utilizador e maior precisão nas leituras efectuadas. O HI 964400 é sem dúvida uma boa escolha para qualquer laboratório que necessite de controlar oxigénio dissolvido.



A3. C100 - O instrumento ideal para laboratório

O C100 da Hanna Instruments, é um dos instrumentos mais versáteis no mercado, medindo até 36 dos parâmetros mais importantes para determinação da qualidade da água. Como outros instrumentos desta série, o C100 funciona durante horas com uma pilha comum de 9V. Para além disto pode funcionar continuamente com voltagem de 12-20 VDC. Este instrumento é fácil de utilizar: no painel frontal estão indicados todos os parâmetros por ordem numérica e o mostrador indica essa numeração como referência durante o teste, o que facilita o processo. Considerando que o C100 mede várias dezenas de parâmetros e que pode ser calibrado em poucos segundos, o seu preço é bastante acessível.

A4. HI 955201/02 Termómetro de alta Resolução com Impressora e gama de -200 a +850 °C

A Hanna Instruments desenvolveu o HI 955201, termómetro com um canal ou o HI 955202 com dois canais, para satisfazer a necessidade crescente de efectuar medições de



temperatura e imprimir dados nas gamas mais altas sem comprometer a resolução.

Estes termómetros possuem uma resolução de 0.1 °C na gama de 200.0 a 850.0 °C, e ainda impressora incorporada para imprimir os dados instantaneamente ou em intervalos de tempo. Isto significa que o instrumento pode imprimir as leituras sem necessidade de supervisão por parte do utilizador.

A5. pHel - A vantagem de um medidor de bolso com um eléctrodo profissional

A maior parte dos problemas dos medidores de bolso são causados pelo facto dos eléctrodos serem pequenos e limitados em termos de desempenho. Por este motivo a Hanna Instruments introduziu no mercado o pHel!

Trata-se de um medidor de bolso com um eléctrodo profissional de dupla junção, o qual permite efectuar medições precisas com leituras estáveis, facilmente visualizadas no mostrador.

De salientar o modelo pHelI com corpo em vidro, resistente a temperaturas até 80°C e pressão até 3 bar. Disponível também o modelo com corpo plástico (pHel), resistente a temperaturas até 70°C e pressão até 1.5 bar.



A6. HI 931002 Simulador, amperómetro e Calibrador versátil de 4-20mA, em um instrumento

O HI 931002 da Hanna Instruments é um simulador portátil com capacidade para controlar e ajustar 4-20 mA em qualquer medidor de processo com ou sem gerador de voltagem.

O HI 931002 pode medir a corrente que entra, fornecer alimentação e simular uma saída de 4-20mA para calibrar o seu instrumento de processo. O

mostrador largo visualiza com claridade as leituras. O utilizador pode seleccionar entre a função de medição e a função de execução através do botão situado no painel frontal, e através de dois discos pode ajustar a corrente.

B. LABOCONTROLE

B1. IKA - Catálogo 98/99

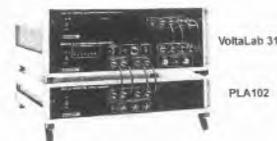
O novo catálogo IKA encontra-se disponível.

Contém informações sobre 18 grupos de produtos: agitadores magnéticos, placas de aquecimento, agitadores mecânicos, homogenizadores, moínhos, etc.

Inclui fotocópias, texto, especificações e preços.

Peça-nos o catálogo.

C. LABORTEQUE



C1. Novo sistema para estudos Electroquímicos, RADIOMETER

A Radiometer Analytical acrescentou a sua gama Voltalab com o novo sistema Voltalab 31. Concebido para análise Electroquímica, combina a capacidade de um potenciostato 100 V / 1 A com a flexibilidade do software em ambiente Windows.

As técnicas disponíveis incluem Pausa, Potencial de circuito aberto, Cronoamperometria, Cronopotenciometria, Voltamétricas, Técnicas de Impulsos, F.A.S.T. e Técnicas de Espectroscopia de Impedância Electroquímica. Para total flexibilidade estas técnicas podem ser acopladas em blocos, formando unidades de repetição.

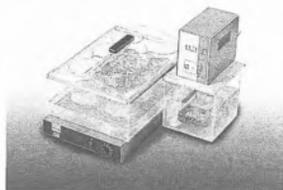
O sistema permite ainda a compensação da queda Óhmica por feed-back positivo, com determinação automática ou manual.



C2. Novas Centrífugas Centurion

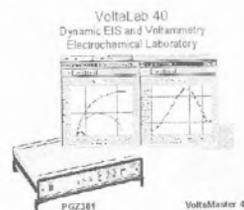
A Centurion Scientific, introduziu nas suas centrífugas a nova tecnologia dos motores de indução, caracterizados por necessitarem de reduzida assistência. Deste

modo, é possível reduzir custos de manutenção, mantendo uma elevada qualidade. A gama é agora composta por centrífugas desde 6 000 a 14 000 rpm, com rotores angulares e basculantes com capacidade para tubos desde 0,4 ml a 100 ml. Estão também disponíveis modelos com refrigeração desde -4 a 40 °C.



C3. Sistema para digestões enzimáticas, Velp Científica

O sistema é composto por agitador magnético Multistirrer, tanque para água em acrílico transparente e termostato de precisão. Permite a digestão simultânea de 6 frascos de 400 ml, sendo a velocidade de agitação regulável de 50 a 850 rpm. A temperatura pode ser controlada desde a ambiente até 60 °C.



C4. A Radiometer apresenta o novo sistema Voltlab 40. ...a imaginação é o limite...

Sistema integrado, que permite, sem necessidades de abertura do circuito ou mudança de software, a combinação das técnicas de Impedância Electroquímica com as de Voltametria, tornando-se um equipamento fundamental para estudos de corrosão, cinéticos, estados transientes, superfícies, etc. Oferece a possibilidade de realizar experiências em Impedância desde 100 kHz a 1 mHz, em conjunto com as técnicas DC convencionais, permitindo varrimentos até 10 V/s, com uma resolução temporal de 1 ms. Um input A/D sincronizado com a aquisição de corrente e potencial, permite correlacionar valores externos com os dados electroquímicos (p. ex., fotoelectroquímica). O software multifunções, em ambiente Windows foi concebido de forma a facilitar a sua utilização e inclui técnicas fundamentais, tais como Pausa, OCP, Cronopotenciometria e Cronoamperometria, Voltametria Linear e Cíclica e Espectroscopia de Impedância Potenciostática. Nas

técnicas avançadas tem-se, Resistência de Polarização, Corrosão Galvânica e Voltametria Estacionária.

É ainda de referir, como inovação, que este é o primeiro sistema a permitir a compensação da Queda Ohmica através da Impedância Electroquímica.

D. SOQUÍMICA

D1. 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 de **calibração**, abrange os seguintes grupos de equipamentos:

- Equipamento de pesagem.
- Espectrofotómetros (UV-VIS e de Absorção Atómica).
- Titulares, Buretas Automáticas, Medidores de pH e de Conductividade.

O seu âmbito, na área de **ensaio** de características, abrange os seguintes grupos de equipamento:

- Espectrofotómetros (UV-VIS, Absorção atómica e Infravermelhos).
- Cromatógrafos gasosos.

D2. Heidolph Elektro ISO 9001

Agitadores de Movimento Orbital.

- Agitadores de Movimento circular e de vai-vem.
- Agitadores Magnéticos com e sem aquecimento.
- Placas de Aquecimento.
- Evaporadores rotativos.
- Bombas peristálticas.

D3. Thermo Environmental Instrumentos

Equipamentos para monitorização, em tempo real, da qualidade do ar:

- Analisadores para Ar Ambiente e Gases de Emissão
- Óxido de Azoto (NO^x)
- Dióxido de Enxofre (SO₂)
- Monóxido de Carbono (CO)
- Dióxido de Carbono (CO₂)
- Ozono (O₃)
- Gás Sulfídrico (H₂S)
- Amónia
- Sistemas combinados.

D4. Grant - ISO 9002

Fabricante de equipamento de temperatura controlada para laboratório, data loggers, registadores e monitorização ambiental para aplicações industriais e investigação.

Banhos de água universais; banhos de ebulição; banhos com agitação, banhos de alta precisão com bomba de circulação, sistemas de arrefecimento, termostatos de imersão, circulado-

PARA INFORMAÇÕES MAIS DETALHADAS SOBRE OS NOVOS PRODUTOS RECORTE AS FICHAS QUE LHE INTERESSAREM E ENVIE DENTRO DE UM SOBRESCRITO PARA A MORADA RESPECTIVA

HANNA INSTRUMENTS

Árvore Industrial, lote 10, Lugar de Varziela, 4480 VILA DO CONDE
Tels. (02) 637184 - Fax (02) 637185

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

- A.1
- A.2
- A.3
- A.4
- A.5
- A.6

LABOCONTROLE

Equipamentos Científicos e de Laboratório, Lda.

Largo Prof. Fernando Fonseca, 5 B - 2795 LINDA-A-VELHA
Tel: 01 4143148-4151429-4197945 - Fax: 01 4151430

E-mail: labocon@mail.telepac.pt

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

- B.1

LABORTEQUE

Comércio de Equipamentos Laboratoriais, Lda.

Rua das Chagas 20 1º E, 1200 Lisboa
Tel: 01 3421758, Fax: 01 3423185

E-mail: laborteque@mail.telepac.pt

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

- C.1
- C.2
- C.3
- C.4

SOQUÍMICA

Soc. de Representações de Química, Lda.

Rua Coronel Santos Pedroso, 15 - 1500 LISBOA
Tel. (01) 716 51 60 - Fax (01) 7716 51 69

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

- D.1
- D.2
- D.3
- D.4
- D.5

STV

Equipamentos para a Indústria e Laboratórios, Lda.

Casal da Serra, lote 103 - loja Esq. - 2625 PÓVOA STA. IRIA
Tel. (01) 956 30 07 - Fax (01) 956 29 97

Pretendo informações sobre o(s) produto(s):

- E.1
- E.2
- E.3
- E.4

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____ Fax _____

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____ Fax _____

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____ Fax _____

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____ Fax _____

Nome _____

 Morada _____

 Telefone _____ Fax _____

res, blocos de aquecimento, banhos de ultrasons e banhos para calibração.

D5. Brookfield ISO 9002 VISCOSÍMETROS E REÓMETROS

Viscosímetros analógicos e digitais para baixas, média e alta viscosidades. VISCOSÍMETROS CONE/PLATE CAP1000 - Cone plate com velocidade fixa 750 RPM 50 HZ.

E. STV

E1. Liofilizadores

A E-C Apparatus apresenta a linha "Modulyo" com três unidades básicas e capacidades desde alguns microlitros até 20 litros. Cada uma destas unidades pode ser usada com uma vasta gama de acessórios e manifolds de acordo com as diferentes aplicações de liofilização. Como vantagem destas unidades importa referir a sua construção robusta e de elevada qualidade. Todas as partes em contacto com os vapores são em aço inoxidável, com uma elevada eficiência de condensação, devido à grande superfície de condensação relativamente à capacidade de gelo.



E4. Supermodulyo™

Unidade compacta de alta capacidade de condensação, com capacidade de gelo até 20 litros. A potência de refrigeração do sistema é de 3/4 hp e a temperatura atinge os -55 °C. Limpeza e acesso do condensador na horizontal, sendo visível a formação de gelo. Está equipado com manípulo de remoção de gelo. Possui sistema de descongelação automática através de gás quente. É fornecido com bomba de alto vácuo integrada no equipamento, e cuja capacidade é de 12m³ h⁻¹. Também pode ser usado como condensador ou como uma trapa fria de elevada capacidade.

O Supermodulyo cobre uma vasta gama de aplicações. Desde unidades multi-usos num laboratório central, até pequenas instalações industriais piloto. Para aumento da sua capacidade pode ser montada uma cabine na unidade base. A bomba de vácuo inclui o filtro de vapores de óleo e o Kit de retorno de óleo. A porta frontal permite fácil acesso tanto aos drenos, como à bomba e à válvula de admissão de ar, permitindo facilmente ver o nível de óleo e actuar no lastro da bomba de vácuo. A indicação do vácuo é feita através de uma Pirani. A indicação da temperatura é feita através de um termopar.



E2. Micromodulyo™

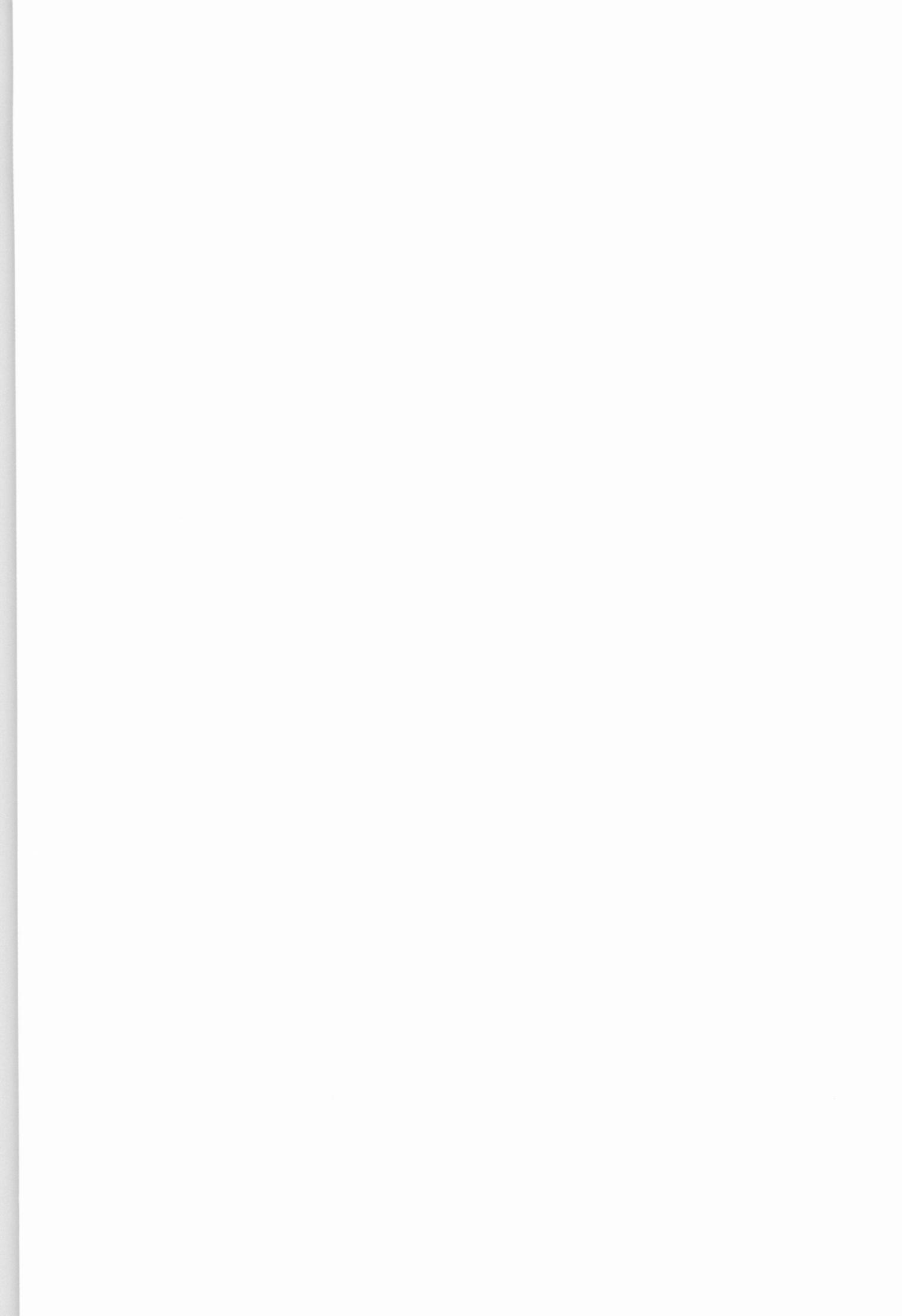
Unidade compacta de baixo custo e pequenas dimensões mas, podendo efectuar os métodos comuns de liofilização com grande "performance" até -50 °C. Possui válvula de dreno. Pode ser usado com uma trapa fria.



E3. Modulyo™

Ideal para trabalho médio de bancada. Apresenta capacidade de gelo até 5 litros e potência de

... a C o r



... a Cor

Alguns textos do XVI Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química,
Setembro 22-25, 1998, Universidade do Minho, Guimarães

Edição de

Hernâni L.S. Maia

Departamento de Química

Universidade do Minho

Gualtar

4700-320 Braga

e

Ana Maria Botelho do Rego

Departamento de Engenharia Química

Instituto Superior Técnico

Avenida Rovisco Pais

1049-001 Lisboa



Química - Boletim da
Sociedade Portuguesa de Química
Lisboa • 1999

Química

... a Cor: Alguns textos do XVI Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, Setembro 22-25, 1998, Universidade do Minho, Guimarães / ed. H.L.S. Maia e A.M.B. Rego – Lisboa : Sociedade Portuguesa de Química

Com il., Índice, ref.

Tratamento de texto e paginação:

Ana Cristina Moreira

Execução Gráfica

FACSIMILE, Offset e Publicidade, Lda.

Rua Alexandre Sá Pinto, 177 – Tel. 364 99 95

1300-034 Lisboa

Tiragem: 2400 exemplares

Depósito Legal: 51 420/91

ISBN: 972-96065-5-2

As colaborações são da exclusiva responsabilidade dos seus autores, não vinculando de forma alguma a SPQ. São autorizadas e estimuladas todas as citações e transcrições desde que seja indicada a fonte, sem prejuízo da necessária autorização por parte dos autores. No entanto, não é permitida a reprodução do todo ou parte desta publicação, seu armazenamento em sistemas de recuperação ou transmissão sob qualquer forma, electrónica, mecânica, fotográfica, ou outra sem prévia autorização por escrito.

Publicação subsidiada pela

Fundação para a Ciência e a Tecnologia

... a Cor



... mais alegria e mais prazer a aprender e a ensinar a Ciência ...

(XVI Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, Universidade do Minho, Guimarães, Setembro 22, 1998)

PREFÁCIO

Na XVI edição do Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, que teve lugar na cidade de Guimarães em Setembro de 1998, foi ensaiado um novo modelo para estes encontros, com o objectivo de se procurar preencher um espaço menos explorado no passado e que é o da Química como elemento da Cultura. Pensou-se primordialmente nos professores, desde o Ensino Básico e Secundário até ao Ensino Superior, e no seu tão importante papel de catalisadores de novas vocações para a Química, proporcionando-lhes um ensejo para, de forma porventura mais cultural e menos científica (mas não menos rigorosa) do que tem sido hábito, alargarem o domínio do seu saber. Vive-se num mundo construído de Ciência, Ciência que, embora utilizada correntemente pela Tecnologia em aplicações pragmáticas do nosso dia a dia, nem sempre é inteligível para o cidadão comum, nem sempre é geradora de vocações. É um grande desafio procurar contribuir para que o conhecimento do mundo científico e tecnológico em que se vive, mas que frequentemente nos passa ao lado, possa vir a ganhar o lugar que lhe cabe no mundo da Cultura do nosso tempo. Para tanto, é preciso dar a entender para que serve a Ciência que se faz e se ensina e ainda encontrar mais alegria e mais prazer a aprendê-la e a ensiná-la; é preciso também criar os espaços, as oportunidades e as ferramentas necessárias. Foi escolhida 'a cor' como elemento integrador dum conjunto de contribuições em diversas vertentes que, embora inclinadas sobre a Química, se espraíram até aos limites de algumas ciências e artes que com ela fazem fronteira, passando pela fotografia, pela visão, pelas tintas e corantes, pela terapia fotodinâmica, pelas rochas ornamentais, pelos fogos de artifício. O sentido eminentemente pedagógico com que decorreu esta reunião científica e o gosto e entusiasmo com que os participantes aderiram a todas as suas sessões, levaram a que a Sociedade Portuguesa de Química decidisse convidar os conferencistas a contribuírem com os necessários manuscritos para um volume a ser editado em associação com o seu Boletim. E o resultado está aqui; para título escolhemos igualmente "... a Cor". Sinceramente desejamos que cumpra a missão que lhe é destinada: divulgar com elevado rigor e sentido de modernidade algumas vertentes aliciantes da Química.

Agradecemos reconhecidamente a todos os autores que amável e entusiasticamente contribuíram para este trabalho e também a todas as demais pessoas que ajudaram a que ele se tornasse realidade.

Hernâni L.S. Maia e Ana Maria Botelho do Rego
Maio de 1999

O Chapéu de Carmen Miranda

EURICO MELO

Instituto de Tecnologia Química e Biológica, Oeiras, Portugal e Instituto Superior Técnico, Lisboa, Portugal

Endereço de correspondência: Eurico Melo

ITQB – Instituto de Tecnologia Química e Biológica, Apartado 127, P-2781-901 OEIRAS, E mail: eurico@itqb.unl.pt

As fotografias a cores são objectos do nosso quotidiano, e nós, que somos químicos, deveríamos conhecer a química existente nos fenómenos do dia-a-dia em especial nos casos em que, como neste, a química é preponderante. Pretendo com este texto expor os aspectos fundamentais da química da fotografia a cores, nomeadamente quais as principais diferenças entre esta e a química de preto-e-branco.

O TÍTULO

A primeira imagem que recordo de uma fotografia a cores é a da Carmen Miranda, melhor, do seu chapéu. Admito que os mais velhos se entretivessem noutras especificidades da imagem, eu, criança como era, perdia-me naquela cornucópia alimentar, naquela tropicalidade excessiva cujo simbolismo me escapava, e na cor. Na cor sem a qual a imagem seria descabida, ridícula. Aquela cor disparatada que eu sabia não ser a dos ananases nem a das bananas, uma cor que me assegurava que a fruta que a Carmen Miranda tinha no seu prodigioso chapéu era de verdade sumarenta.

Ainda hoje é na incoerência entre a cor simulada, cor fotográfica, e a cor verdadeira que encontro o maior fascínio da fotografia a cores.

A COR

Não se pretende aqui explicar as teorias da representação da cor, porém não é possível prosseguir sem esclarecer a que é que chamamos cor, e tomar consciência que, devido às suas particularidades, a cor é extremamente difícil de ser caracterizada quer qualitativa quer quantitativamente.

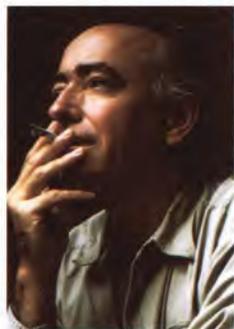
Consideremos uma radiação electromagnética com um comprimento de onda de 495 nm. Identificamo-la como luz

azul-turquesa. Quero dizer, o “homem médio” chamar-lhe-á azul-turquesa porque a sua cor é, dizemos, idêntica à de umas pedras preciosas que transmitem luz “exactamente daquela cor”. Mas as turquesas absorvem um pouco de amarelo e vermelho, não transmitem apenas 495 nm. Também não é verdade que a radiação com aquele comprimento de onda tenha, para qualquer observador, indiscutivelmente, a mesma cor que a luz que atravessa uma dada turquesa. Pode ter exactamente a mesma cor para mim, mas para si que me está a ler provavelmente não a terá. Mesmo para mim, se for idêntica quando olhada com um dos olhos não o é quando vista com o outro! Esta subjectividade extravagante daquilo a que chamamos cor presta-se a confusões.

Temos que definir o que na cor é objectivo e o que é subjectivo. O espectro visível da luz reflectida, transmitida ou emitida por um objecto é um fenómeno objectivo. Por exemplo, o corante azul denominado “azul ultramarino” (corante que era obtido da pedra semipreciosa lápis-lazúli e que deve a sua cor a um silicato de sódio, alumínio e enxofre, lazurite) corresponde a um azul com um espectro característico. Portanto, ao referir esta cor estou a falar num azul bem objectivo que não pode deixar de ser identificado como “azul ultramarino” por qualquer observador versado no conhecimento das cores. Porém, é possível produzir um corante, ou mistura de corantes, cuja cor é para mim indistinta da do azul ultramarino autêntico, mas cujo espectro de reflectância pode ser muito diferente. Outra pessoa, poderá não confundir este corante com o azul ultramarino, mas se tiver uma visão cromática de “homem médio” a cor não lhe parecerá muito diferente do autêntico azul ultramarino e, na ausência de um padrão, poderá até acreditar que se trata do famoso corante em tempos reservado ao manto da Virgem.

Parece portanto que um dado espectro de visível é suficiente mas não necessário para definir uma cor, isto é, vários espectros podem dar origem à mesma sensação de cor, porém, o conjunto dos espectros que produz exactamente a mesma sensação difere de indivíduo para indivíduo. Esta multiplicidade na caracterização, e subjectividade, fazem da cor um fenómeno de difícil quantificação.

Em 1611 Antoninus de Dominus postulou que a luz era composta por três cores, e em 1666 Isaac Newton, por meio de um prisma, decompôs a luz branca no espectro das cores monocromáticas. Conhecido o espectro das cores, Jacob Christoph Le Blon mostra, em 1722, ser possível reproduzir todas as cores de Newton usando apenas vermelho, amarelo e azul (tratava-se certamente de magenta, amarelo e ciano). Em 1802 a ideia de que bastam três cores para obter qualquer das outras surge novamente, agora proposta por Thomas Young. Young sugeria que a própria vista possui sensores independentes para as três cores primárias: vermelho, verde e azul. Muito mais tarde, em 1861, James



O autor adquiriu a sua formação em fotografia e artes visuais essencialmente de forma autodidacta, embora tenha durante vários anos frequentado cursos, nomeadamente o curso pioneiro do Arquitecto Costa Martins no IADE - Instituto de Arte e Decoração e posteriormente o do Mestre Lima de Freitas no ARCO - Centro de Arte e Comunicação

Visual. Desde 1973 colabora em variados projectos gráficos envolvendo fotografia. Tem o curso de Engenharia Química do IST - Instituto Superior Técnico e é Doutorado em Química por este mesmo Instituto, sendo desde 1986 Professor Auxiliar no Departamento de Química do IST. Desenvolve a sua actividade de investigação na área da Química-Física em Sistemas Micro-Heterogéneos no ITQB - Instituto de Tecnologia Química e Biológica.

Clerk Maxwell retoma a teoria de Young acabando por produzir a primeira imagem colorida em tricromia aditiva, separando primeiro uma imagem em cada uma das três cores primárias, e em seguida projectando sobrepostas as três imagens.

Estava assim provado que, por mistura de apenas três cores primárias, era possível reproduzir qualquer outra cor. Que a cor percebida diferísse ligeiramente de observador para observador era pequeno problema, era pelo menos muito pequeno quando comparado com a alternativa, o registo objectivo da cor.

Para que numa fotografia a cor seja objectivamente registada deve ser gravado o espectro correspondente a cada ponto da imagem. Isto é, a intensidade relativa de todos os comprimentos de onda visíveis atingindo a retina provenientes desse ponto. O registo de uma tal quantidade de informação com resolução suficiente para produzir uma imagem parece, mesmo nos tempos de hoje, totalmente utópica. Em alternativa, a tricromia de Young/Maxwell, reproduz as cores tal como o "homem médio" o vê com apenas três valores de intensidade para cada uma das cores primárias em cada ponto da imagem.

Por espantoso que nos pareça a reprodução por métodos fotográficos da cor integral antecede os métodos baseados na tricromia, porém foram estes últimos que tiveram desenvolvimento tecnológico e despertaram interesse comercial.

A HISTÓRIA

Ao contrário do convencimento geral não foi intenção original dos inventores da fotografia a criação de um processo monocromático. De facto, a imagem projectada por uma lente é colorida, e era esta imagem colorida que tanto Niepce como Daguerre desejavam registar. Só a posteriori se constatou ser mais simples inscrever num suporte apenas a intensidade luminosa que nele incide. A obtenção de imagens policromáticas não seria surpreendente uma vez que o físico Thomas Seebeck, que realizou estudos sobre a cor em colaboração com Goethe, registou em 1810 imagens com algumas cores quando um papel embebido em cloreto de prata era exposto à luz branca decomposta por um prisma. Provavelmente não teria sido o único a obter resultados semelhantes, visto que nesta época muitos investigadores e curiosos experimentavam as mais variadas mistelas com o objectivo de reproduzir fotoquimicamente as imagens projectadas na *camera obscura*. Porém, não foi isto que aconteceu, e foi necessário aguardar ainda algumas décadas antes que um processo prático de fotografia a cores fosse desenvolvido.

Processo directo de Lippmann

O sucesso do daguerreótipo incrementou o entusiasmo na procura de técnicas alternativas, em especial aquelas que pudessem conduzir à obtenção de imagens coloridas. Na expectativa de resultados, as experiências de Seebeck foram repetidas até à exaustão por diversos químicos, físicos e curiosos. Interessante foi o resultado obtido por Becquerel que, em 1847 iniciou uma série de registos da luz dispersa por prismas, conseguindo imagens, algumas das quais ainda se conservam, figura 1. Estas eram obtidas por exposição de camadas uniformes de cloreto de prata espalhadas sobre placas de daguerreótipos que, como se sabe, são espelhadas. Porém não era por muito repetir as experiências de Seebeck que se passava a fazer a mais pequena ideia de qual o motivo porque as misteriosas e apetecidas cores apareciam. Finalmente, o físico Wilhelm Zenker em 1868 propõe



Fig. 1 - Espectro obtido em 1848 por Becquerel por depósito de cloreto de prata sobre uma placa de daguerreótipo.

que a cor observada resultava de um fenómeno de interferência entre a luz (onda electromagnética) incidente e a reflectida. De facto, hoje em dia é fácil entender que as ondas estacionárias resultantes da interferência entre a radiação incidente e reflectida provocam a criação de franjas de interferência na emulsão de sais de prata na perpendicular à direcção de propagação das ondas, tal como se representa na figura 2. Assim, nas zonas de interferência construtiva o halogeneto de prata é impressionado e nas de interferência destrutiva (nodos) não o é. Em consequência, após revelada, a emulsão será constituída por lâminas paralelas mais densas em prata metálica, espaçadas umas das outras de metade do comprimento de onda da radiação que atingiu a emulsão naquele ponto. Quando a prova revelada é observada à luz branca incidindo perpendicularmente à emulsão (e

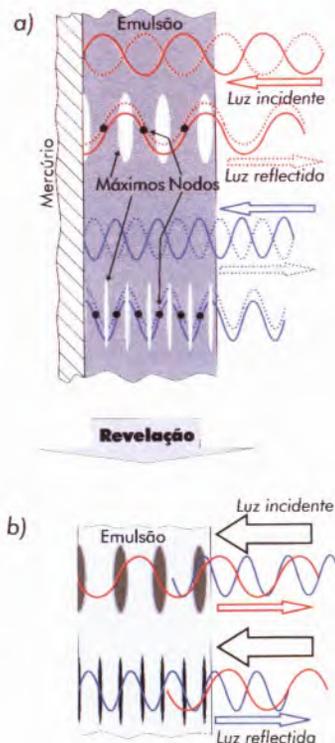


Fig. 2 - Processo de Lippmann. a) A luz passando através da emulsão é reflectida sobre si própria pela superfície espelhada em contacto com a emulsão. As ondas estacionárias formadas quando a reflexão se dá a partir de um máximo terão nodos N a distâncias de meio comprimento de onda onde a prata não será impressada. b) A prata forma-se em camadas separadas pela distância internodal e só as frequências em interferência construtiva com as zonas não absorventes da emulsão não são absorvidas.

ao espelho), o fenómeno inverso deve ocorrer reproduzindo os comprimentos de onda que deram origem à imagem. É evidente que a explicação apresentada é simplista pois o fenómeno de interferência dá-se mesmo quando diversos comprimentos de onda incidem misturados num dado ponto mas o diagrama da figura 2 é adequado ao entendimento do fenómeno.

Baseado neste princípio o físico Gabriel Lippmann desenvolveu em 1890 uma técnica fotográfica com que era possível obter fotografias com grande beleza de cores, como testemunham alguns exemplares existentes, figura 3. A técnica, embora elegante e conceptualmente simples, revelou-se pouco prática. O facto de as imagens só serem observáveis segundo uma direcção, de exigirem grande estabilidade dimensional do suporte, pois qualquer alteração do espaçamento das franjas de interferência falseia a cor, e de exigir um grão muito fino dos cristais de halogeneto de prata, conseqüentemente sensibilidade muito baixa da “emulsão”, fizeram com que esta técnica caísse no esquecimento por volta de 1907. Não houve depois desta mais nenhuma tentativa de impor um processo directo de reprodução de cor para fins fotográficos. Restavam portanto as composições de cores primárias.



Fig. 3 – Fotografia tirada pelo próprio Lippmann em Versailles em 1890. Note-se que apesar de ter um século as cores continuam vivas.

Tricromias de Ducros Du Hauron

As experiências de tricromia aditiva de Maxwell, já referidas, não tinham como objectivo a obtenção de imagens mas a resolução da questão da medida e definição de cor. Apenas um ano depois das experiências de Maxwell, em 1862, Louis Ducros Du Hauron propõe um processo aditivo, que consistia em fazer três fotografias simultâneas através de filtros, de forma a obter três imagens cada uma correspondendo a uma cor primária que, após positivadas, seriam observadas sobrepostas. Um exemplo deste processo foi apresentado pelo próprio Ducros Du Hauron em 1869 constituindo o primeiro sucesso do método aditivo, mau grado o engano de Du Hauron ao identificar incorrectamente as três cores primárias como vermelho, azul e amarelo e não como vermelho, azul e verde como já Young tinha concluído. Mas Ducros Du Hauron não se ficou por aqui, e em 1897 descreve o processo subtractivo juntando num só negativo as três camadas destinadas a registar simultaneamente as três cores primárias subtractivas: ciano, magenta e amarelo (desta vez Du Hauron não se enganou). Tinha, portan-

to, inventado o “tripack” que continuamos a usar quando fazemos fotografia a cores, embora posteriormente lhe tenham sido introduzidas modificações de pormenor.

Processos subtractivo e aditivo

Para aqueles menos afeitos às artes das cores passo a explicar em que consistem os processos subtractivo e aditivo.

Se fizer incidir numa mesma área de papel branco três feixes de luz, cada um de uma das três cores primárias, vermelho, verde e azul, em percentagens adequadas, obtenho branco. Se fizer incidir só vermelho e verde obterei amarelo e, com misturas adequadas poderei compor qualquer das outras cores. As gamas aproximadas de comprimentos de onda que definem cada uma destas

TABELA 1 – Gamas de comprimentos de onda correspondentes às cores primárias e complementares (valores aproximados).

Cores primárias	Cores complementares (Primárias subtractivas)
Azul UV a 490 nm	Amarelo 490 nm ao IV
Verde 490 nm a 580 nm	Magenta UV a 490 e 580 nm ao IV
Vermelho 580 nm ao IV	Ciano UV a 580 nm

cores são dadas na Tabela 1.

No sistema subtractivo são absorvidas as cores primárias, o amarelo absorve o azul, o magenta o verde e o ciano o vermelho. Observando a figura 4 torna-se evidente que a luz que atravessa dois filtros amarelo e magenta sobrepostos é vermelho puro. Mais, este vermelho contém toda a energia luminosa usada correspondente àquela gama de comprimentos de onda. Concluímos com facilidade que não é possível com sobreposição de filtros de cores primárias obter, por exemplo, amarelo.

Assim, o processo aditivo é adequado para imagens projectadas em que luzes de diversas cores provenientes de diferentes fontes podem ser sobrepostas ou justapostas numa rede fina, como nos tubos de raios catódicos da televisão ou dos monitores de computador, ou projectores de vídeo, mas não serve para cores que devem ser observadas por reflexão, ou onde se parte de luz branca para obter luz colorida, como na fotogra-

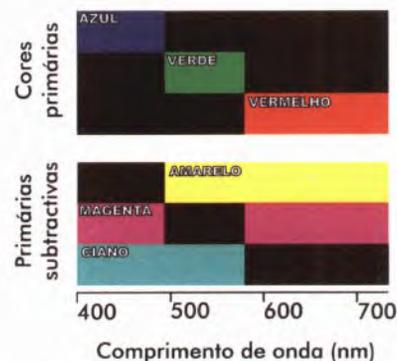


Fig. 4 – Conjuntos de filtros das cores primárias e das cores complementares indicando as zonas de transparência e opacidade em função dos comprimentos de onda.

fia em papel ou diapositivos comuns.

O "tripack"

O "tripack" de Ducros Du Hauron consistia numa emulsão de brometo de prata sensível ao azul depositada sobre um filtro amarelo, seguido de uma emulsão sensível ao azul e verde, mas que só recebia luz verde pois a azul tinha sido absorvida pelo filtro amarelo, e finalmente um filtro vermelho e uma emulsão pancromática (sensível a todos os comprimentos de onda). Todas estas camadas suportadas sobre uma placa de vidro, tal como se representa na figura 5a. Para obter o positivo correspondente bastava sobrepor um positivo amarelo obtido do nega-

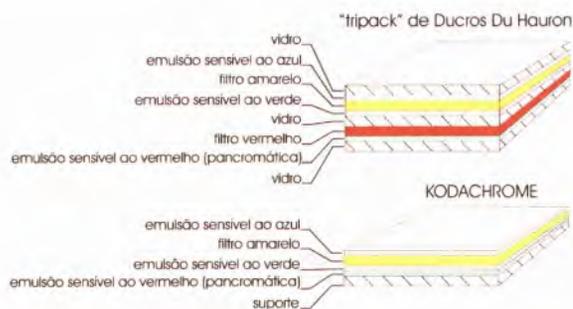


Fig. 5 – O "tripack" tal como concebido por Ducros Du Hauron (a) e o Kodachrome de 1935 (b). Neste último dispensa-se o filtro vermelho porque é possível produzir emulsões sensíveis ao vermelho mas insensíveis ao verde. O filtro amarelo, porém, é sempre necessário porque todas as emulsões são sensíveis ao azul.

tivo azul, um magenta do verde e um ciano do vermelho.

Para que a engenhoca de Ducros Du Hauron fosse aplicável de forma prática era necessário que existissem "emulsões" fotográficas sensíveis aos verdes e vermelhos, coisa que não houve até à descoberta do fenómeno da sensibilização espectral por Hermann Vogel em 1873. Mas, em 1874, mal o empreendedor Du Hauron soube desta inovação, que possibilitou a fotografia pancromática, isto é, o registo de todas as cores visíveis, começou a trabalhar no método subtractivo que deu origem ao sistema "tripack" anteriormente explicado.

Muitos outros pequenos avanços conduziram às diversas variantes hoje existentes. Os seus nomes comerciais e publicidade que os rodeia fazem-nos esquecer como são antigos: Kodachrome (1935), Agfacolor (1936), Ektachrome (1940) e o melhor de todos, o excelente Cibachrome cuja primeira versão é de 1933. Mais recente só o instantâneo Polacolor (1963). Cada um destes métodos é baseado numa química diferente, mas todos são, no que à óptica respeita, originários do "tripack".

O único método fotográfico que exige três negativos separados é o de Technicolor (Kodak Dye Transfer Technicolor Motion-Picture Process). Este processo é tecnicamente demasiado complexo e caro para a fotografia corrente, sendo só aplicado em produção cinematográfica. Acresce que não se baseia numa química particularmente interessante do ponto de vista da cor por isso não nos vamos referir a ele.

A QUÍMICA

Até aqui falámos de física e de engenho. A química neces-

sária para pôr a funcionar os curiosos dispositivos atrás descritos será agora explicada.

Sem prata, nada feito!

O primeiro facto a ter em conta é que a fotoquímica da fotografia a cores é em tudo idêntica à de preto-e-branco. Isto é, tem que existir em cada uma das camadas sensíveis do "tripack" uma suspensão de halogeneto de prata fotossensível na gama de comprimentos de onda desejada. A esta suspensão vamos chamar emulsão sensível por ser este o nome consagrado pelo uso, embora obviamente se não trate de uma emulsão. Cada cristal de halogeneto de prata tem que absorver o número de fótons suficiente para dar origem a um espéculo de prata metálica à sua superfície, espéculo este que vai servir de eléctrodo na reacção de redução da prata a dar-se durante a revelação. O agente revelador é portanto um redutor que fornecerá o necessário electrão à passagem de Ag^+ a prata metálica. A descrição pormenorizada deste processo está fora do âmbito deste trabalho e o leitor é remetido para os textos de Melo ou de Walls e Attridge recomendados na Secção de Bibliografia sob o tema "Química da fotografia (geral)".

Sensibilização espectral

O processo fotoquímico que dá origem à imagem latente implica absorção de luz. Os halogenetos de prata absorvem só a gama dos baixos comprimentos de onda do visível, o azul. Para que os cristais de prata sejam sensíveis também na gama do verde e vermelho é necessário que à sua superfície estejam adsorvidos corantes que absorvam a estes comprimentos de onda e transfiram esta energia para o cristal, ou melhor, injectem electrões no cristal. A este processo denomina-se sensibilização espectral e a sua explicação detalhada está também fora do contexto deste artigo remetendo-se o leitor para as referências sob o tema de "Química da fotografia (geral)". Assim, fica claro que é possível produzir cristais de halogeneto de prata sensíveis no vermelho e transparentes no verde se o corante adsorvido absorver luz vermelha e não verde, o que é impossível é termos emulsões que não absorvam azul porque o próprio halogeneto de prata o absorve. Logo, um "tripack" dispensa o filtro vermelho mas não dispensa o amarelo, veja-se figura 5b.

Métodos subtractivos

Como é do conhecimento geral existem dois processos: o comum negativo-positivo dando origem à fotografia em papel e o processo de inversão de que resultam diapositivos ou transparências. Do ponto de vista químico não é esta distinção que tem maior relevância pois é possível com químicas muito semelhantes seguir uma ou outra via. Os processos quimicamente distintos são: o de branqueamento de corante, o de difusão de corante e o cromogéneo. Na Tabela 2 poderá o leitor encontrar alguns dos nomes comerciais destas variantes de "tripack".

No processo cromogéneo a imagem latente é revelada como num método convencional, o agente revelador é tal que a sua forma oxidada reage com um formador de cor ou acoplador cromático específico da cor desejada dando origem ao corante pretendido. Assim, na camada do lado da objectiva o acoplador gera amarelo, na seguinte magenta, e na última ciano. Estas cores só se formam nas zonas onde o halogeneto de prata tinha sido impressionado (havia imagem latente) pois só aí o revelador cromogéneo se oxida, nas restantes nada se passa. Após esta revelação cromática temos que nos ver livres da

TABELA 2 – Processos subtractivos fundamentados no princípio do “tripack” e algumas das designações comerciais por que são conhecidos.

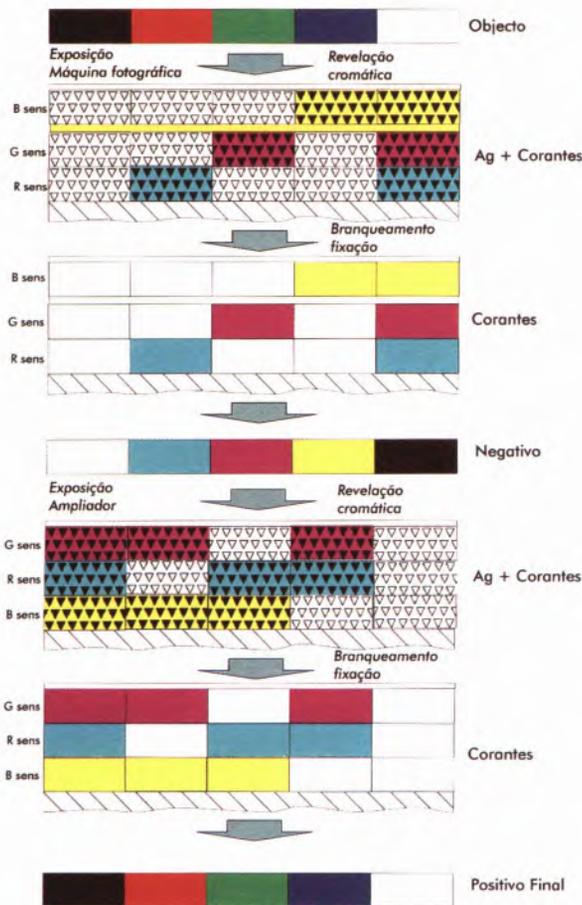
Emulsões reversíveis	<i>Cromogéneo intrínseco</i>	Agfa CT 18 Ektachrome X Fuji R Ansochrome Orwo UT 18
	<i>Cromogéneo extrínseco</i>	Kodachrome
	<i>Difusão de corante</i>	Polacolor Polaroid SX-70 Kodak PR-10
	<i>Branqueamento de corante</i>	Cibachrome
Negativo-positivo	<i>Cromogéneo intrínseco</i>	Agfcolor Ektacolor Kodacolor Eastamancolor Vericolor

prata metálica, do filtro amarelo, e do halogeneto de prata não impressionado. Isto é conseguido por meio de um banho de branqueamento-fixação. Obtemos um negativo da cor original, ou seja, uma imagem em que as cores primárias estão substituídas pelas suas complementares, Figura 6. A reprodução desta imagem pelo mesmo processo dá origem a um positivo.

No exemplo anterior o acoplador adequado à cor a obter já está incluído na camada respectiva por isso o método é denominado de *cromogéneo intrínseco*, mas o acoplador cromático também pode ser fornecido no revelador, caso em que o processo se denomina de *cromogéneo extrínseco*. Este último envolve mais passos, estes são mais delicados, e é obtido um positivo directo (diapositivo), mas a química em que se baseia não é em fundamento diferente da do processo *intrínseco*.

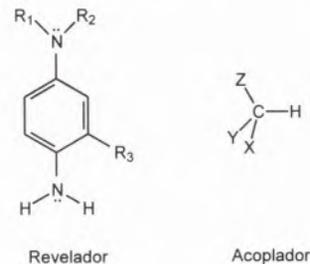
Vamos ater-nos apenas ao processo *cromogéneo intrínseco* por ser aquele que envolve menos passos de tratamento, e simultaneamente ser o mais comum para a obtenção de positivos em papel. Como curiosidade note-se que em Portugal não se realiza a revelação comercial pelo método *cromogéneo extrínseco*, não há Kodachrome. Se o leitor se interessar por algum dos outros processos poderá encontrar boas descrições na bibliografia, nomeadamente na aqui apresentada sob o título de “Química da fotografia a cores”.

PROCESSO CROMOGÉNEO INTRÍNSECO PARA NEGATIVO-POSITIVO



Processo cromogéneo intrínseco

Como dissemos, no processo *cromogéneo intrínseco*, o redutor presente no revelador ao reagir com a prata dos microcristais sensibilizados oxida-se, e é esta forma oxidada que vai reagir com o acoplador específico de uma dada cor existente em cada camada. O *revelador cromogéneo* é um derivado da



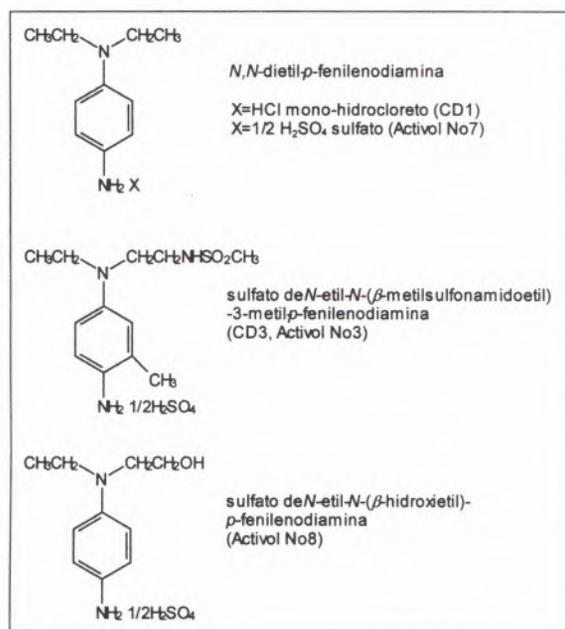
p-fenilenodiamina e o *acoplador cromático* um metileno ou metino substituído (X pode ser H).

No revelador, R_1 é em geral um radical etilo, R_2 é variável e dele depende em grande parte a maior ou menor solubilidade em solventes aquosos ou orgânicos, e a sua natureza também afecta o potencial de redução, o grupo R_3 é um H ou metilo. No caso de R_3 ser metilo o potencial de redução da amina diminui, tornando-se um melhor doador de electrões. Alguns dos agentes reveladores cromogéneos usados na prática estão listados na Tabela 3.

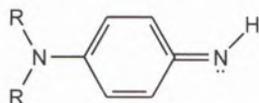
A cor conferida pelos acopladores cromáticos depende da natureza dos grupos Y e Z. O substituinte X pode ser um hidrogénio ou um outro grupo a ser rejeitado durante o acoplamento. Na Tabela 4 são mostrados alguns dos muitos *acopladores cromáticos* existentes respeitantes às três cores complementares. Em todos eles um dos substituintes do anel aromático tem como função ancorar o corante na camada a que foi destinado e é, em geral, uma cadeia alifática longa. A este substituinte damos o nome de “lastro”.

Fig. 6 – Descrição do processo cromogéneo intrínseco na sua versão negativo-positivo. A película negativa é idêntica ao “tripack” descrito, o positivo é diferente porque podem ser colocadas camadas com sensibilidades tais que o filtro amarelo seja dispensado.

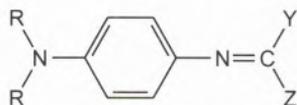
TABELA 3 – Exemplos de agentes reveladores cromogéneos



Antes de entrarmos no detalhe dos passos reaccionais vejamos por alto qual o objectivo a atingir em cada passo. A *p*-fenilenodiamina é inicialmente oxidada por reacção com a prata e logo em seguida, por se estar em meio básico, é lhe abstraído um próton formando-se um ião quinonadiimina.



Este ião é a espécie reactiva que vai interagir com o *acoplador cromático* existente na respectiva camada e cuja fórmula geral já foi indicada. O corante final obtido terá a fórmula.



É evidente que quanto mais extensa for a ressonância do sistema π da molécula, extensão esta dependente da natureza de Y e Z, menores serão as energias a que este composto absorverá luz. Portanto, alterando os substituintes Y e Z do acoplador cromático como indicado na Tabela 4 podemos obter um corante para cada cor pretendida.

Depois de formada a cor desejada em cada uma das camadas temos que eliminar o excesso de prata metálica e o halogeneto de prata não sensibilizado. A prata metálica é novamente oxidada numa solução branqueadora, pode ser usado para o efeito o complexo férrico de EDTA que é reduzido a ferroso

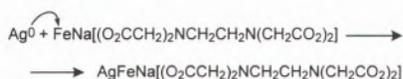
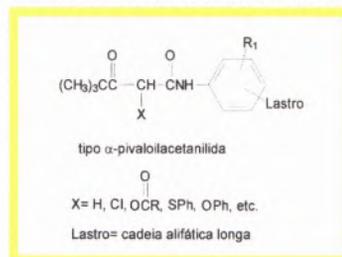


TABELA 4 – Exemplos de acopladores cromáticos

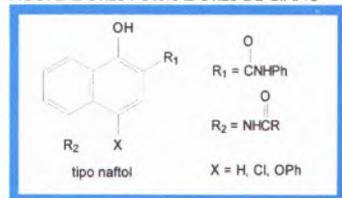
ACOPLADORES FORMADORES DE AMARELO



ACOPLADORES FORMADORES DE MAGENTA



ACOPLADORES FORMADORES DE CIANO



Por sua vez o fixador é, tal como na fotografia a preto-e-branco, constituído por uma solução aquosa de tiosulfato de sódio, que complexa o ião prata restante formando um composto solúvel.



Ambos os complexos e os outros sais aquossolúveis formados são removidos por lavagem deixando apenas os corantes.

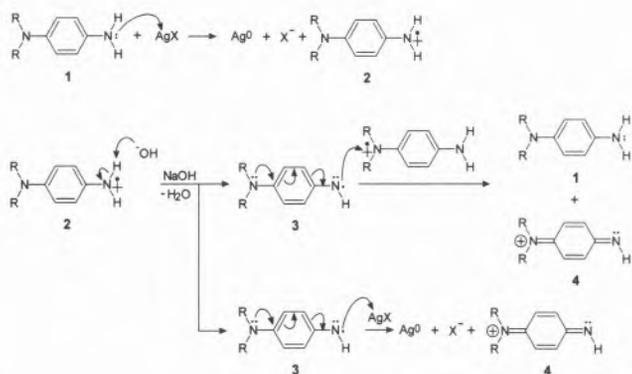
Estando entendido o objectivo dos passos fundamentais podemos-nos dedicar à compreensão do pormenor químico daqueles que conduzem à formação dos corantes a partir da imagem latente.

No Esquema 1 apresenta-se o primeiro e segundo passo da oxidação do derivado da *p*-fenilenodiamina **1** usado como *revelador cromogéneo*. A reacção dá-se em meio básico e o passo controlador da cinética é a redução dos iões prata e formação da semiquinona **2**. Esta é novamente oxidada, para obter o ião quinonadiimina **4** o qual dá origem às reacções cromogéneas.

No segundo passo supõe-se que em primeiro lugar se forma um radical neutro, **3**, por abstracção do próton a **2**, e seguidamente a redução de mais um ião prata. Em alternativa, pode ocorrer uma reacção de dismutação com outra molécula de semiquinona **2** regenerando a *p*-fenilenodiamina **1** e produzindo também a quinonadiimina **4**.

Notemos que em qualquer das duas vias, a produção de um ião quinonadiimina **4** implica a redução de 2 iões prata de um microcristal impressionado.

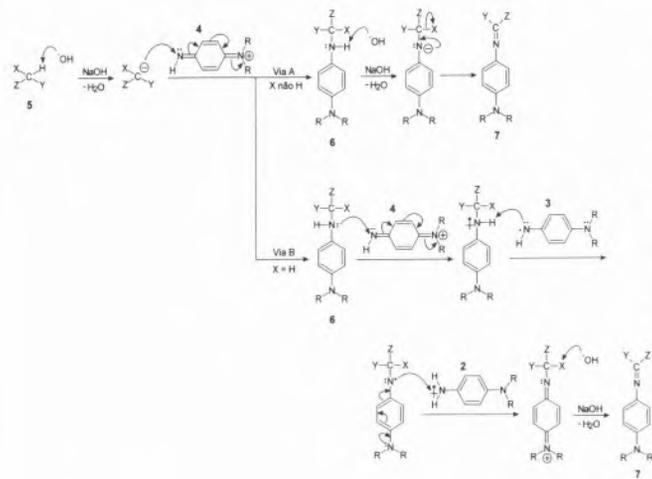
Esquema 1



No Esquema 2 apresentam-se os passos reaccionais que conduzem à formação do corante 7 a partir do íon quinonadiimina 4 e do acoplador cromático 5.

Sendo o meio revelador básico, o acoplador cromático 5 é desprotonado e o anião assim formado reage com o catião quinonadiimina 4 para dar o que se convencionou chamar de corante leuco 6, isto é, um corante incolor que, na realidade, é ligeiramente amarelado.

Esquema 2



Dependendo da natureza de X há duas alternativas para o prosseguimento da reacção: ou X é um grupo que será rejeitado sob a forma de anião em sequência a um ataque básico, como descrito na Via A do Esquema 2, ou é um hidrogénio que, não podendo sair como anião, inicia uma sequência de reacções mais complexa envolvendo mais um catião quinonadiimina 4. Via B. Em qualquer dos casos o resultado é uma molécula do corante 7. Porém, nesta última via são usados dois íons quinonadiimina 4, logo, quatro íons de prata têm que ser reduzidos para produzir uma só molécula de corante. Pareceria que a Via B, por diminuir significativamente o rendimento da reacção, seria menos conveniente. Porém esta ineficiência é por vezes aproveitada para modular a densidade de corante em função da exposição à luz.

A eliminação da prata não sensibilizada e metálica já foi descrita, resta estabilizar os corantes a um pH adequado e endurecer por ligações cruzadas a gelatina, para termos o negativo pronto.

OBSERVAÇÕES

Note-se que não falámos de quaisquer reacções paralelas que possam competir com, ou mesmo impedir, os processos conducentes à formação da imagem. Também não nos referimos à composição completa dos diversos banhos que na prática são usados. O nosso objectivo era mostrar qual o dispositivo e processo químico que conduz da imagem projectada na *camera obscura* à fotografia a cores que obtemos. As reacções químicas apresentadas são apenas aquelas que servem este objectivo. Como viram são complexas, e muitas outras reacções com substâncias presentes no meio competem com elas. A composição da gelatina, do revelador cromático, fixador/branqueador (blix) e estabilizador, tem por objectivo evitar as reacções ineficientes ou prejudiciais para a produção da imagem. Todo o processo depende duma delicada competição cinética entre reacções químicas paralelas, e do seu perfeito controlo depende o equilíbrio cromático da imagem. Uma temperatura desviada de alguns décimos de grau, uma contaminação de um dos banhos, a ganância de fazer render ao máximo cada banho, e principalmente a falta de formação e cultura de quem manipula as hiperautomáticas e ultravelozes supermáquinas reveladoras que proliferam nos vãos de escada, conduz frequentemente a resultados medíocres quando não catastróficos. Ninguém escapou ao ataque de hepatite colectiva naquele ano em que até a areia da praia ficou verde, ou ao nevoeiro azulado, denso e tristonho que invadiu aquela festa de anos, por sinal bem animada.

Quem estiver interessado em esquadrihar as diferentes reacções possíveis conhecidas e os esforços que são feitos para encaminhar as reacções pelas vias desejadas deve ler o artigo de Theys e Sosnovsky, indicado na bibliografia, e a bibliografia por ele próprio recomendada.

Também a descrição das camadas de uma película está aqui simplificada. Os "tripack" actuais são bem mais complexos do que o descrito, mas baseiam-se no mesmo princípio. Possuem diversas camadas para cada cor, para compensar a não idealidade dos corantes assim como a diferente resposta à intensidade luminosa (γ).

Gama de cores (gamut)

Poderá o leitor, neste momento, estar convencido que a fotografia a cores (ou a tricromia em geral) permite, mais bem que mal, simular todas as cores. Finalmente, é em tricromia que nós todos vemos! Está o leitor redondamente enganado. Está a partir do pressuposto, totalmente falso, de que as três cores usadas nos processos subtractivos (e nos aditivos) são as três cores primárias ou muito próximas delas.

Com as cores ditas primárias usadas na fotografia convencional só é possível reproduzir uma gama muito limitada de cores. Nomeadamente a gama de verdes e verdes azulados é muito pobre e os azuis luminosos pouco saturados. No jargão de artes gráficas diz-se estarem dentro do gamut (gama em inglês) todas as cores reprodutíveis com um dado sistema de tricromia (o preto pode em certos casos também ser uma quarta cor a ter em conta,

mas não em fotografia a cores) e fora do gamut as que não o são. Pois saiba que mais de 50% do espaço da cor perceptível está fora do gamut da fotografia em papel comum!

A razão para esta deficiência é muito facilmente compreensível para um químico. Um corante que absorva apenas abaixo dos 490nm é muito simples de conceber. Basta que a energia de uma transição permitida seja adequada, e que a banda seja larga mas pouco espalhada, o que, a estes comprimentos de onda, é talvez mais a regra do que a excepção. Mais difícil é encontrar um corante magenta que absorva exclusivamente entre os 490 e os 580 nm ou então um ciano absorvendo apenas acima dos 580 nm. Note-se que para o processo cromogéneo este corante não pode ser qualquer, tem que resultar de uma reacção de acoplamento com o revelador oxidado e ser incolor ou quase antes da reacção. É natural que tenha sido impossível até hoje satisfazer todos estes requisitos. Na Figura 7a representamos os espectros característicos de um conjunto de corantes usado no *processo cromogéneo intrínseco* onde pode ser comprovado o que atrás foi dito.

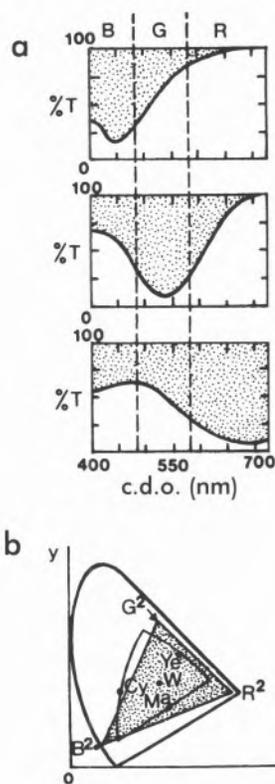


Fig. 7 – Espectros de transmitância (a) e diagrama CIE (b) das cores obtidas com um conjunto de corantes subtractivos fotográficos característicos.

Claro que é possível obter melhores resultados com outros corantes, mas será economicamente rentável a investigação nesse campo? Note-se que existem sistemas bem melhores do que aqueles usados pela maioria dos consumidores como por exemplo o processo *cromogéneo extrínseco*, ou o de *branqueamento de corante*. Mas, quantos dos leitores se aperceberam da ausência de Kodachrome no mercado nacional? Quantos acharam que um dos seus diapositivos merecia a despesa de uma reprodução em Cibachrome? Quantos prefe-

rem à comodidade do papel a qualidade muito superior do diapositivo? Não é o rigor da cor que procuramos na fotografia a cores, é sim o seu melhor contraste, e a maior simplicidade, ou linearidade, de interpretação. Só quando estas estão comprometidas nos lembramos que a cor lá está, ou melhor, que aquela que lá está não faz sentido.

EPITÁFIO

No actual estado da tecnologia este texto surge mais como interesse pelo que foi do que como estímulo ao desenvolvimento de novo conhecimento no campo da fotografia a cores. A fotografia a preto-e-branco caiu em desuso, e é hoje realizada comercialmente por uns poucos laboratórios especializados. O mesmo acontecerá em breve à fotografia química a cores que irá fazer companhia aos discos de vinil. Restará uma ligeira nostalgia daquela doçura morna dos Ektachromes, daqueles vermelhos “baton” da Agfa, da solidez agressiva dum Cibachrome. Ouvir-se-á um conhecedor dizer: “– Ah! É um Ciba!”. Como hoje cantam os nostálgicos do som macio e envolvente do vinil apesar de entrecortado de estrelar de ovos.

Com a fotografia digital as cores serão diferentes. Sem uma mudança radical da actual tecnologia não se obterá nem melhor nem pior simulação da realidade, simulação apenas, que ninguém pede mais. Alguns, como dantes, manipularão as imagens para o deleite dos seus pendores estéticos, técnicos ou fraudulentos. Todos, indiferentes à química, óptica, mecânica ou electrónica, continuarão através delas a recordar a mãe, o filho, ou mesmo aquele dia em que, crianças, viram pela primeira vez uma mulher com tal pujança de fruta à cabeça.

Na fotografia digital a química estará menos aparente. Mas estará, tem de estar.

BIBLIOGRAFIA

Geral

Romer, G.B., Delamoir, J. “The First Color Photographs”, *Sci. Amer.*, **261**(1989)88.

Química da fotografia (geral)

Walls, H.G. Attridge. “Basic Photo Science: How Photography Works” 2ª ed, Focal Press, London, 1977.

Melo, E.C.C. “Fotografia. Da Magia à Química-Física” in “Química e Sociedade” ed. A.R. Dias, J.M. Ramos, SPQ, 1990, pp. 145-166.

Sahyun, M.R. “Mechanisms in Photographic Chemistry” *J. Chem. Ed.* **51**(1974)72.

Química da fotografia a cores

Theys, R.D.; Sosnovsky, G. “Chemistry and Processes of Color.

Photography” *Chem. Reviews*, **97**(1997)83.

Cianinas, a cor não visível da fotografia

P. ALMEIDA

Departamento de Química e Unidade de I & D de Materiais Têxteis e Papeleiros, Universidade da Beira Interior, 6200 Covilhã, pjsa@alpha2.ubi.pt

As cianinas, são corantes polimetínicos, conhecidas e associadas com a sua principal aplicação: a fotografia a cores. Não as cores que vemos no produto final, mas sim como fotossensibilizadores. Esta aplicação resulta do facto das emulsões de halogeneto, em que se incorporam cianinas, tornarem-se sensíveis para os comprimentos de onda máximos de sensibilização destas, com uma intensidade proporcional à luz irradiada. São apresentados aspectos relacionados com esta classe de corantes, incluindo os métodos de síntese mais comuns e principais aplicações. Referem-se ainda os fundamentos básicos através dos quais as cianinas intervêm como fotossensibilizadores na fotografia a cores.

Quando se escolheu para abordar esta classe de corantes polimetínicos denominadas cianinas [1,2], o título "a cor não visível da fotografia" foi intencionalmente para despertar a curiosidade para este aparente absurdo: corantes fotográficos não visíveis.

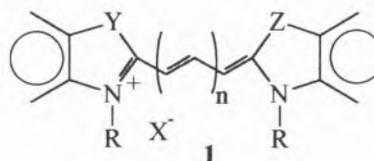
Esta classe de corantes absorve numa gama muito larga do espectro electromagnético desde os 340 nm a 1400 nm, isto é desde o ultravioleta até ao infravermelho, passando por todas as cores imagináveis da região do visível. No entanto, a sua maior aplicação está ligada à fotografia a cores, não por serem os corantes que vemos no produto final, mas como sensibilizadores fotográficos, os corantes não visíveis. Estes corantes, ao serem incorporados numa emulsão de um halogeneto de prata, tornam esta sensível às cores primárias azul, vermelho e verde, que conjuntamente e em proporções adequadas, num processo aditivo, reproduzem qualquer cor.



Paulo Almeida nasceu em Lisboa em 1963. Licenciou-se na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, tendo apresentado e defendido o seu Doutoramento na mesma Universidade, em 1991, em "Rearranjos de heterocope em derivados de *N*-aril-hidroxilaminas", sob

a orientação do Prof. Sundaresan Prabhakar e da Profa. Ana Lobo. Em 1993, iniciou a sua carreira académica na Universidade da Beira Interior – Covilhã, onde desenvolve a sua investigação no Departamento de Química e na Unidade de I & D de Materiais Têxteis e Papeleiros. Os seus principais interesses de investigação relacionam-se com a síntese, caracterização e estudos do comportamento e da aplicabilidade de corantes catiónicos, especialmente cianinas, em substratos sólidos, meramente adsorvidos ou ligados covalentemente. Dentro desses estudos, realizados em colaboração com outros grupos de investigação, destacam-se os fotoquímicos e bioquímicos, mais concretamente, caracterização espectral, cromatografia de afinidade, terapia fotodinâmica e estudos de marcação de materiais biológicos.

Estruturalmente, as cianinas, são corantes polimetínicos de fórmula geral **1**.



Y=Z ou Y≠Z = NR, O, S, -CH=CH-,
C(CH₃)₂,...

X⁻ = Tos⁻, I⁻, Br⁻, Cl⁻, ClO₄⁻,...

n = 0 cianinas ou metinocianinas
n = 1 carbocianinas ou trimetinocianinas
n = 2 dicarbocianinas ou pentametinocianinas.

Podem ser definidas como sais monoácidos em que dois núcleos heterocíclicos, com pelo menos um azoto, estão ligados por uma cadeia de ligações duplas conjugadas, pelo que a cadeia possui necessariamente um número ímpar de átomos de carbono.

Embora um azoto seja terciário e o outro quaternário, o grupo ácido não pode ser visto como ligado mais a um do que ao outro azoto. Uma cianina, é então vista como um híbrido de ressonância de duas estruturas canónicas, pelo que nenhuma fórmula simples dá uma representação completa, apesar de, geralmente, só se usar uma por facilidade. A cor intensa apresentada pelas cianinas está associada à interacção de ressonância entre os átomos de azoto nos dois extremos da cadeia conjugada, envolvendo o "movimento" da carga positiva.

Historicamente, um dos primeiros corantes examinados pelo seu efeito fotográfico foi acidentalmente preparado em 1856 por Greville Williams. Devido à cor azul que apresentava, foi denominada por cianina, do grego *Kianos*, azul escuro, denominação esta que se alargou a toda esta classe de corantes, apesar de, e como já referido anteriormente, se apresentarem num número infindável de cores. Em 1873, H. W. Vogel observou que placas fotográficas impregnadas com cianinas eram sensíveis, não só à luz azul, mas também a todas as outras cores em função da estrutura do corante usado, e que essa sensibilidade às cores desaparecia quando o corante não estava presente.

As cianinas podem absorver (e sensibilizar) numa gama muito extensa do espectro em função de várias variações estruturais.

Em primeiro lugar e com um efeito mais significativo, pelo tipo de anel heterocíclico e pelo número de ligações duplas conjugadas entre os dois azotos, isto é, pelo comprimento da cadeia metínica. Em segundo lugar, pela simetria, ou não, dos anéis heterocíclicos presentes, natureza do grupo alquila, substituintes presentes tanto na cadeia metínica, como nos anéis, etc..

Outras variações igualmente importantes são, entre outras, a natureza do contra-íon que vai condicionar a solubilidade e o grau de cristalização das cianinas, e a rigidificação do sistema conjugado que aumenta drasticamente a fluorescência destas.

Na figura 1 apresentam-se os máximos de absorção de algumas cianinas mais comuns, em função do núcleo heterocíclico presente e do comprimento da cadeia metínica, onde se pode constatar que:

- o comprimento de onda (cdo) do máximo de absorção, λ_{\max} , varia consideravelmente com a natureza do núcleo heterocíclico;
- o aumento da cadeia metínica por cada grupo vinílico adicional provoca um aumento do λ_{\max} de 100-120 nm;

Algumas das propriedades que caracterizam a classe das cianinas e que as tornam importantes para algumas das suas aplicações, são:

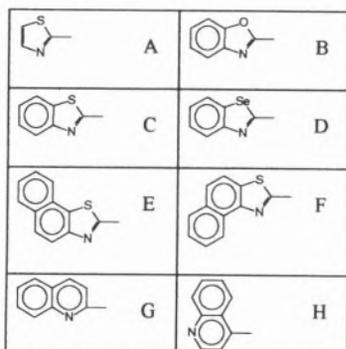
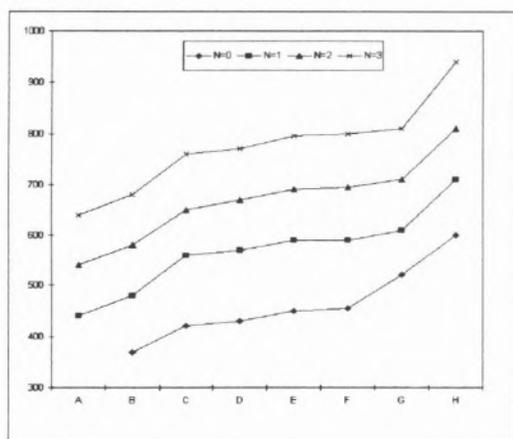


Fig. 1 – Máximo de absorção de cianinas.

- apresentam absorvidades molares máximas, ϵ_{\max} , muito elevadas desde $30.000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, para monometinocianinas, a $250.000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, para maiores cadeias (tri e pentametinocianinas), verificando-se que para maiores cadeias, nomeadamente a partir das heptametinocianinas, estes valores começam a diminuir;

- as cianinas assimétricas absorvem a cdo entre o λ_{\max} das respectivas cianinas simétricas, dependente da basicidade de cada um dos núcleos.

- a ϵ_{\max} das cianinas simétricas são maiores relativamente às não simétricas;

- as cianinas mais impedidas e consequentemente menos planares, apresentam ϵ_{\max} menores;

- apresentam curvas de absorção tipicamente estreitas ($\sim 80 \text{ nm}$ na base) e afiladas, o que confere às cianinas cores límpidas e brilhantes.

De uma maneira geral, a síntese de cianinas [2] são simples adições de reagentes electrófilos e nucleófilos, precedidas ou seguidas de reacções de eliminação, via desprotonação e remoção de grupos de saída.

O precursor-chave são sais de alquilamónio de 2-metilbenzoazóis, que na presença de bases, originam bases metilénicas nucleófilas (bases de Fischer).

Na fig. 2 apresenta-se alguns exemplos de métodos de síntese de cianinas representativas, em termos do comprimento da cadeia metínica.

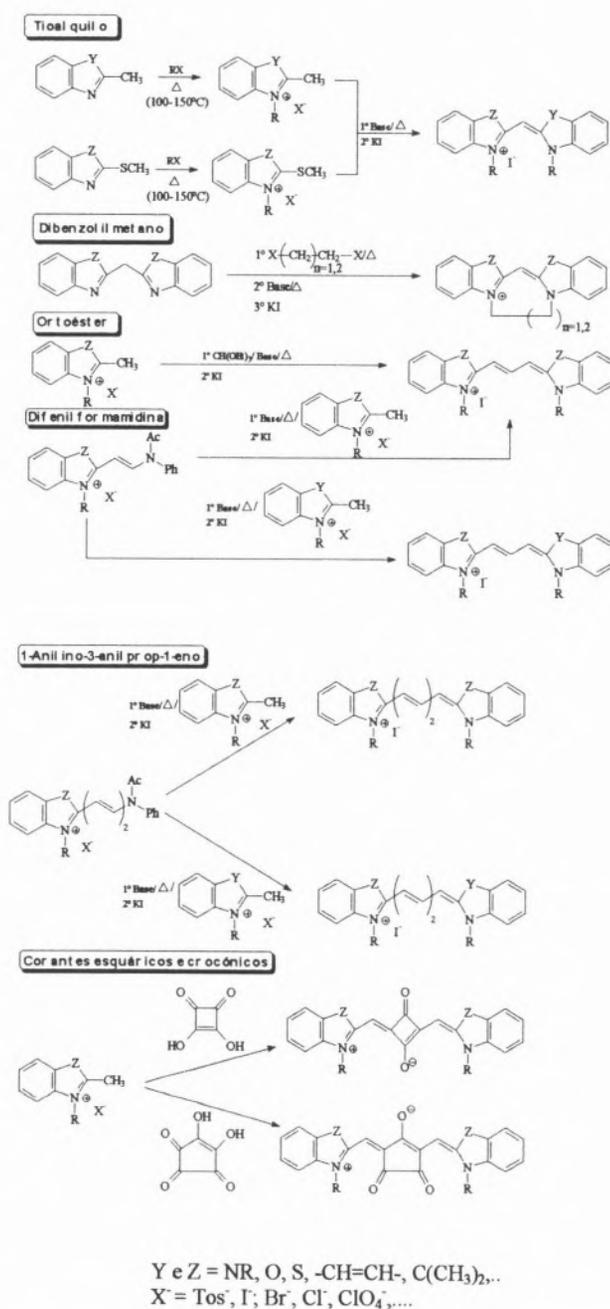


Fig.2 – Métodos de síntese de cianinas mais representativas

As cianinas estão indiscutivelmente ligadas, histórica e do ponto de vista da aplicabilidade, como sensibilizadores da fotografia a cores. Desta maneira, qualquer película a cores tem, como elemento chave para a reprodução das cores de qualquer objecto, pelo menos três cianinas diferentes.

Em termos muito simples, um filme fotográfico [3,4] é composto por uma emulsão de um halogeneto de prata, AgBr ou AgCl, sensível à luz e por um suporte sintético. Este suporte dá a rigidez necessária enquanto que a emulsão regista a luz captada pela objectiva da máquina e irradiada pelo objecto fotografado.

No entanto, as emulsões de AgCl e AgBr reagem apenas à luz de cdo abaixo de 400 e 500 nm respectivamente, isto é, à luz azul e à ultravioleta.

Para termos uma imagem colorida, o material fotográfico tem que ser sensível à luz de maiores cdo, de uma forma proporcional à quantidade de luz irradiada.

Assim, um corante sensibilizador deve poder ser adsorvido em halogenetos de prata, absorver a luz para o qual é efectivo e deve transportar a energia absorvida para o halogeneto de prata, destruindo a ligação AgX, por redução da Ag^+ a Ag^0 . Na transferência de electrão do corante para o AgX com decomposição deste, a eficiência do processo de fotorredução é aumentada de 5 a 160 vezes.

Nas cianinas, o máximo de sensibilização é cerca de 20-50 nm deslocado batocromicamente relativamente ao λ_{max} em solução. Isto deve-se às cianinas formarem associações resultantes de arranjos tipo baralho de cartas ou pilha de moedas, que resultam em bandas mais estreitas e intensas, a maiores cdo. Estas bandas são conhecidas como bandas J, resultantes dos chamados agregados J, designação esta em honra de E. E. Jelley que pela primeira vez as descreveu em 1936. Associação de espécies diméricas e triméricas também influem o máximo de sensibilização, desta vez a menores cdo, sendo denominadas de bandas H, de hip-socrómico, resultantes dos chamados agregados H. Na formação dos agregados J é necessária a planaridade das moléculas, facilitada sobretudo em soluções gelatinosas e frequentemente por adsorção, especialmente em halogenetos de prata.

São usadas como sensibilizadores fotográficos sobretudo cianinas simétricas e algumas assimétricas, possuindo geralmente como grupo alquila o grupo metilo ou etilo, visto facilitarem a agregação.

Numa película fotográfica são escolhidas 3 cianinas que absorvam na zona de 400-500 nm (azul); 500-600 nm (verde) e 600-700 nm (vermelho). Ver figura 1, tendo em conta que o máximo de sensibilização desvia-se batocromicamente relativamente ao máximo de absorção em solução.

São necessárias quantidades muito pequenas de corante, de elevada pureza, na ordem de 1 kg de emulsão fotográfica/ 30-90 g AgX/ 0,005-0,050 g de corante, isto é 5-100 ppm da emulsão fotográfica. Consta-se na prática que, quanto maior for o cdo de sensibilização do corante, menor é a quantidade de sensibilizador necessária para se adicionar à emulsão.

Pelo sistema visual humano, o espectro electromagnético da zona do visível contém 3 regiões em termos de cor fundamentais. Assim, se dividirmos o espectro da luz branca em regiões azul, verde e vermelha, as bandas resultantes a 400-500, 500-600 e 600-700, podem ser usadas como cores primárias aditivas. Misturando a luz destas três bandas em proporções adequadas, qualquer cor do visível pode ser reproduzida (fig. 3).

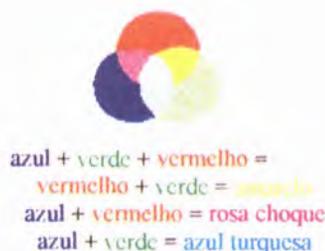


Fig. 3 – Cores primárias aditivas.

Se no entanto, a luz branca atravessar filtros em série com estas cores primárias o resultado é diferente, visto que cada um destes filtros retira uma parte do espectro à luz branca, resultando uma combinação das outras duas cores. Assim, as seguintes cores complementares são obtidas pelas cores primárias subtractivas (fig.4)

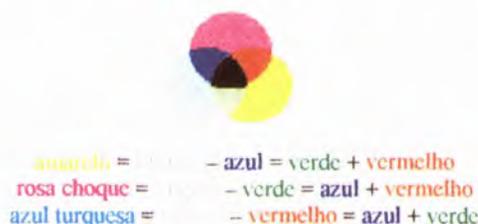


Fig. 4 – Cores primárias subtractivas

Cada uma destas cores primárias subtractivas absorve um terço do espectro da luz branca. Assim, cada par destas cores primárias tem uma banda de transmissão comum. Se um feixe de luz atravessar pares de filtros subtractivos, será transmitida a luz correspondente à parte comum do espectro:

- amarelo + rosa choque: transmissão de vermelho
- amarelo + azul turquesa: transmissão de verde
- rosa choque + azul turquesa: transmissão do azul

Todos os sistemas modernos de fotografia a cores baseiam-se em processos subtractivos, em que os requerimentos básicos são (fig. 5):

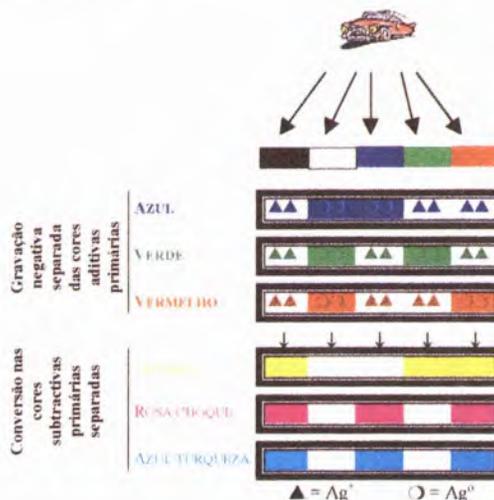


Fig. 5 – Esquema geral do processo de gravação moderna de imagem.

– um meio de gravar separadamente o conteúdo em azul, verde e vermelho do objecto a fotografar, originando no processo de revelação os registos negativos em prata separados.

– um meio de converter os registos negativos separados em registos positivos separados, convertendo o azul pela cor subtractiva amarela, o verde pela cor subtractiva rosa choque, e o vermelho pela cor subtractiva azul turquesa.

A revelação passa pela conversão de cada uma das cores primárias azul, verde e vermelha, nas cores subtractivas primárias amarela, rosa choque e azul turquesa respectivamente, isto é, na obtenção de uma imagem de tonalidades invertidas, sendo o processo mais corrente o processo de “formação do corante”.

O desenvolvimento destas cores é levada a cabo geralmente por reacção entre pares de reagentes que desenvolvem uma das cores subtractivas, apenas na presença da prata reduzida perante um revelador oxidante. A quantidade de corante desenvolvido será tanto maior, quanto maior for a quantidade de iões de prata na captação da imagem.

O primeiro passo consiste na redução de AgX a Ag^0 , por um processo análogo ao da fotografia a preto e branco. Na fotografia a cores usa-se a *N,N*-dialquil-*p*-fenilenodiamina. Esta redução é catalisada pelos poucos agregados de prata formados na imagem latente (com um factor de eficiência superior a 10^8), dando-se a oxidação da *p*-fenilenodiamina ao respectivo ião quinonadiiminio. Este reagente electrófilo reage com um nucleófilo apropriado presente em cada uma das 3 camadas, para dar as três cores subtractivas amarelo, rosa choque e azul turquesa.

Na produção da imagem a partir do negativo, isto é, no processo de impressão, o negativo é atravessado por um raio luminoso de luz branca, o qual impressiona um papel sensível à luz, obtendo-se a imagem com as cores originais (fig. 6).

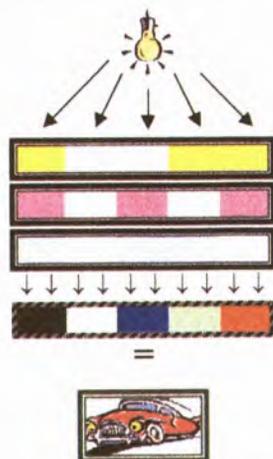


Fig. 6 – Processo de impressão.

Nos processos modernos, a separação dos três registos é feita através de um filme de multi-camadas (fig. 7).

Como os halogenetos de prata são sensíveis ao azul, a emulsão sensível ao azul é posta no topo, com um filtro amarelo inserido imediatamente a seguir de maneira a excluir a luz azul das outras camadas, para as não afectar. As camadas sensíveis são intercaladas com emulsões de gel limpas muito finas, de maneira a impedir a migração dos sensibilizadores entre as camadas. A camada anti-auréola é posta imediatamente acima ou abaixo da base do filme, e é constituída por um corante que

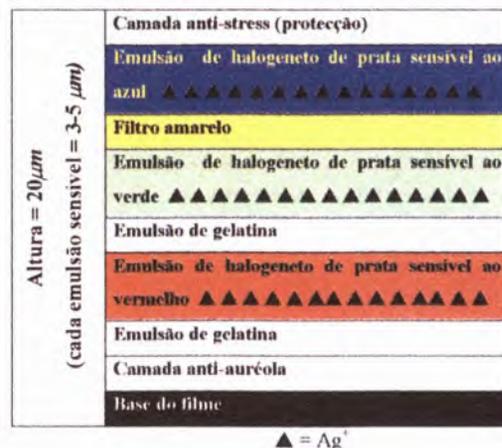


Fig. 7 – Esquema geral de uma película fotográfica.

absorve a luz que tenha passado através das várias camadas, evitando a sua reflexão. A camada anti-stress providencia uma protecção geral do filme.

Outras aplicações importantes das cianinas [4,5], algumas delas bem recente tecnologicamente são, e entre inúmeras outras: fotografia (sensibilizadores fotográficos à luz, não só no visível, mas também no infravermelho, isto é, na fotografia nocturna); fotocondutores orgânicos [fotosensibilizadores para electrografia (xerografia e impressão laser)]; mostradores de cristais líquidos (LCD = Liquid Crystal Display); corantes de absorção no infravermelho para gravação e leitura em “Compact Disks”; tecnologia laser, com usos muito variados, destacando-se na medicina (fotosensibilizadores em terapia fotodinâmica (PDT) no tratamento de tecidos tumorais, oftalmologia, intervenções cirúrgicas, etc.); anti-tumorais (embora com actividade relativamente baixa), métodos de análise para a determinação de proteínas ultra-sensíveis, incluindo proteínas específicas do HIV-1, por marcadores fluorescentes no IV; titulações ácido-base; reagentes sensíveis para detecção de magnésio e molibdénio; corantes têxteis sobretudo com aplicação em acrílicos, embora limitados pela pouca estabilidade perante a luz.

BIBLIOGRAFIA

1. D. M. Sturmer e D. W. Heseltine, in *Sensitizing and Desensitizing Dyes - The Theory of the Photographic Processes*, (Eds.: James, T. H.), 4th ed., Collier, Macmillan: London, 1977, cap. 8.
2. (a) F. M. Hamer, in *The Cyanine Dyes and Related Compounds - The Chemistry of Heterocyclic Compounds*, (Eds.: A. Weissberger), vol. 18, Interscience Publishers: New York, 1971; (b) K. Venkataraman, in *The Chemistry of Synthetic Dyes*, (Eds.: L. F. Fieser e M. Fieser), vol. 2, Academic Press Inc.: New York, 1952, pags. 1143-1186; (c) G. E. Ficken, in *The Chemistry of Synthetic Dyes*, (Eds.: K. Venkataraman), Vol 4, Academic Press Inc.: New York, 1971, pags. 211-334.
3. H. Zollinger, in *Color Chemistry - Synthesis, Properties and Application of Dyes and Pigments*, VCH Publishers Inc.: Weinheim, 2nd rev. ed., 1991.
4. R. M. L. Allen, in *Colour Chemistry*, Pitman Press: London, 1971.
5. (a) J. Fabien, H. Nakazumi, M. Matsuoka *Chem. Rev.*, 1992, 92, 1197-1226; (b) M. Masaru, in *Infrared Absorbing Dyes*, Plenum Press: New York, 1990.

Sistemas que mudam de cor

LUÍS H. MELO DE CARVALHO

Departamento de Química, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Quinta de Prados, 5000 Vila Real.
Tel (059) 320273; email lcarv@utad.pt

Alguns sistemas apresentam a interessante característica de, ao serem irradiados, sofrerem uma alteração drástica, mas reversível, no seu espectro de absorção. A alteração espectral traduz-se normalmente, mas não necessariamente, numa alteração perceptível de cor. O fenómeno, que se designou por fotocromismo, estende-se para além da mudança de cor e tem um interesse académico e económico crescente. Nesta comunicação descrevem-se aspectos gerais do fotocromismo, referem-se sistemas e mencionam-se algumas aplicações.

O fascínio que os camaleões despertam em nós deve-se, certamente, à capacidade que têm de adaptar a cor às suas necessidades. Não é sobre estes simpáticos animais que se vai falar, mas sobre certas moléculas orgânicas que constituem sistemas que, de certa maneira e na expressão feliz do Professor Hernâni Maia, se podem encarar como “camaleões da Química”. Estes sistemas, quando expostos a luz, alteram a sua cor, podendo voltar à forma inicial quando cessa a irradiação.

O fenómeno, que é observável em sistemas orgânicos e inorgânicos, já é conhecido há muito tempo e a primeira descrição é atribuída a M. Fritsche que, em 1867, relatou que o tetra-ceno, ao ar e exposto à luz, se tornava incolor e que readquiria o seu aspecto original por aquecimento. Por falta de instrumentação adequada, durante muito tempo o assunto foi apenas encarado de uma maneira prática e descritiva.

O desenvolvimento de novas técnicas instrumentais, a partir dos anos 40, tornou possível o estudo mais aprofundado do fenómeno, permitindo, de certa forma, o seu controlo. Estudaram-se estruturas de produtos e intermediários envolvidos quer nas reacções responsáveis pela mudança de cor, quer nas reacções que levavam ao cansaço dos sistemas e estabeleceram-se relações importantes entre as estruturas e as propriedades.

A introdução das lentes Photograyr pela Corning Glass Works, em 1966, e o seu sucesso comercial evidenciaram o interesse económico deste fenómeno. Os sistemas que mudam de cor por acção da luz deixaram de ter um interesse apenas académico e foram promovidos a produtos de valor acrescentado elevado. A penetração crescente dos vidros orgânicos no mercado oftálmico e o uso generalizado de plásticos no nosso quotidiano, despertaram o interesse actual no estudo de siste-

mas orgânicos com esse comportamento e, simultaneamente, compatíveis com essas matrizes poliméricas.

A procura de novos sistemas e de novas aplicações, que permitam dar uma resposta cada vez melhor e mais diversificada às solicitações das sociedades modernas, bem como o estudo dos mecanismos são assuntos de grande actualidade e longe de esgotados. A literatura que lhes diz respeito é grandemente constituída por patentes que, no seu segredo, atestam o forte interesse económico que o fenómeno tem. Trata-se, sem dúvida, de um campo da Química cheio de capacidades, potencialidades e, portanto, cheio de futuro.

O fenómeno tem a sua origem na interacção da radiação com a matéria. Como todos sabemos, a luz ao incidir na matéria pode ser reflectida, refractada, dispersa, transmitida ou absorvida. Absorvendo energia uma molécula fica excitada e o modo como assimila essa energia – rotacional, vibracional ou electrónico – depende do comprimento de onda da radiação. A molécula excitada tende a perder a “energia extra” que adquiriu, voltando ao estado original, e pode fazê-lo através de processos radiativos do tipo da fluorescência ou da fosforescência e por perda de calor. Em alguns casos, porém, e particularmente quando existe excitação electrónica, a perda de energia pode envolver também transformações químicas porque o arranjo electrónico foi alterado, alterando-se a reactividade da espécie. Como se representa simplifadamente na Fig.1, o produto resultante (P) pode retornar preferencialmente à forma original (A) ou levar irreversivelmente a espécies diferentes (C). Se P tiver uma estabilidade adequada e possuir uma cor diferente da de A, sob acção de luz pode estabelecer-se um equilíbrio fotoestacionário que é acompanhado por uma mudança observável da cor do sistema. O equilíbrio desfaz-se quando cessa a irradiação, voltando-se à cor original.

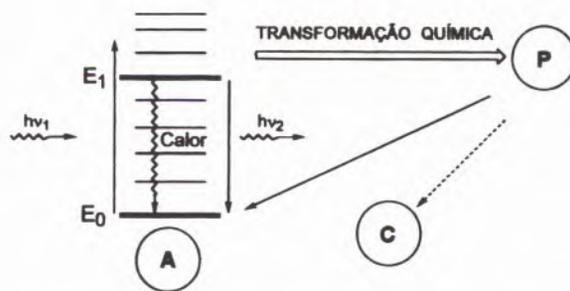


Fig. 1 – Representação dos acontecimentos que podem ocorrer após a excitação de uma molécula ($h\nu_1$ = luz incidente; $h\nu_2$ = luz emitida).

O termo “fotocromismo” é relativamente recente (Y. Hirshberg em 1950) e refere-se ao processo no qual ocorre uma transformação reversível de uma espécie simples entre duas formas, A e P (Fig. 2), cujos espectros de absorção (e conteúdo energético) são sensivelmente diferentes. A transformação tem de ser, pelo menos num dos sentidos, *induzida por radiação electromagnética*. A alteração espectral produzida é, tipicamente, mas não necessariamente, de cor visível.

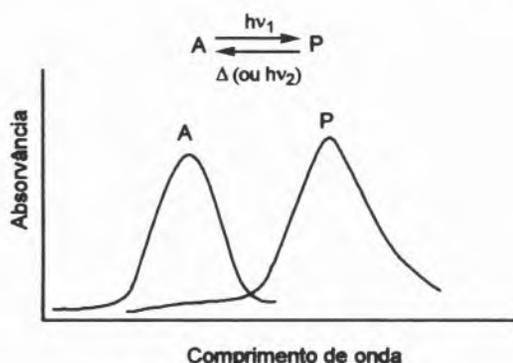


Fig. 2 – Representação esquemática de uma transformação fotocromica.

A maioria destas transformações são processos unimoleculares, sendo a espécie A transformada num isómero P de maior conteúdo energético.

A reacção inversa é, normalmente, um processo térmico espontâneo, mas pode, por vezes, ser também induzida por radiação electromagnética. Conhecem-se reacções fotorreversíveis, reacções termorreversíveis e foto- e termorreversíveis. Existem casos em que a forma inicial, A, absorve a comprimentos de onda maiores que a forma P e, nesse caso, fala-se em fotocromismo inverso (ou negativo). São, também, conhecidos sistemas polifotocromicos em que a forma inicial dá origem a duas ou mais formas com espectros de absorção distintos.

Em princípio, o processo pode ser repetido muitas vezes, mas a fadiga do sistema acaba por ocorrer devida a reacções laterais irreversíveis. Nas moléculas orgânicas geralmente estas reacções seguem mecanismos radicalares envolvendo o oxigénio atmosférico e são o factor limitante principal na sua utilidade.

O delineamento de novas moléculas e sistemas exige a quantificação do seu comportamento fotocromico (a avaliação, claro, depende muito da aplicação específica em vista). Normalmente é feita através de um conjunto de parâmetros que, por dependerem do meio (solvente, polaridade, viscosidade, matriz polimérica) e das condições experimentais (temperatura, concentração, intensidade, duração e natureza da irradiação), devem ser quantificados sob condições controladas e padronizadas. Os parâmetros de quantificação mais importantes são:

- *Comprimentos de onda de absorção máxima das formas incolor e colorida*: o primeiro dá uma importante informação sobre o comprimento de onda de activação que é fundamental, por exemplo, para se avaliar a possibilidade de o processo ser desencadeado pela luz solar (heliocromismo); o segundo mostra a tonalidade da cor que se produz, permitindo, ainda, quantificar a influência de modificações introduzidas na molécula.

- *Colorabilidade* (A_0 e A_{eq}): entendida como “eficiência de coloração”, traduz a aptidão dum fotocromo se transformar por irradiação (contínua ou de relâmpago). É quantificada pela absorvância máxima que o sistema exhibe após um relâmpago (A_0) ou no estado fotoestacionário, atingido sob irradiação contínua (A_{eq}). Depende de vários factores, entre os quais do rendimento quântico da transformação, do coeficiente de absorção molar da forma colorida, da concentração, etc. No caso da irradiação contínua depende também da cinética da descoloração térmica.

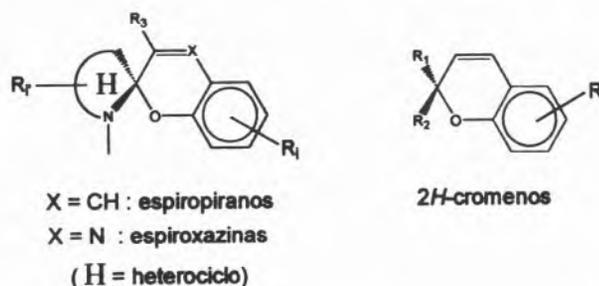
- *Constante cinética de descoloração térmica* (k_{Δ}): reflecte a estabilidade térmica da forma colorida e, além disso, permite estimar o número de intervenientes nessa forma. O número de constantes que se podem obter da curva de descoloração é, teoricamente, proporcional ao número de espécies intervenientes.

- *Resistência à fadiga* ($t_{A/2}$): este parâmetro é medido pelo tempo de irradiação decorrido até que a absorvância inicial se reduza a metade.

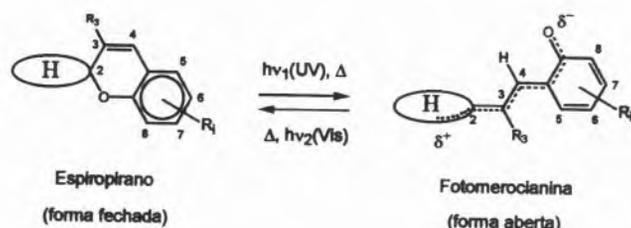
A determinação destes parâmetros não é simples porque, em muitos casos, os fotoisómeros são demasiado lábeis para serem isolados quimicamente. A variação espectral obtida por irradiação pode ser devida quer a um rendimento quântico elevado com um coeficiente de extinção molar do fotoisómero baixo quer o contrário. A análise cinética do processo é fundamental para este estudo.

As reacções pericíclicas de electrociclização possuem características particularmente adequadas a estas transformações induzidas por irradiação. Constituem um dos exemplos de maior sucesso de processos em que se baseia o comportamento fotocromico de moléculas orgânicas. Convém referir que existem vários outros processos responsáveis pelo fotocromismo de moléculas orgânicas, tais como reacções de isomerização *E-Z*, reacções de transferência intermolecular de hidrogénio (tautomerização), reacções de dissociação, reacções de transferência de electrões e reacções pericíclicas de cicloadição.

Entre as reacções de electrociclização mais estudadas encontram-se as do tipo 1,6, envolvendo sistemas $4n+2$. As moléculas mais prometedoras são os espiropiranos, as espiroxazinas e os 2*H*-cromenos:

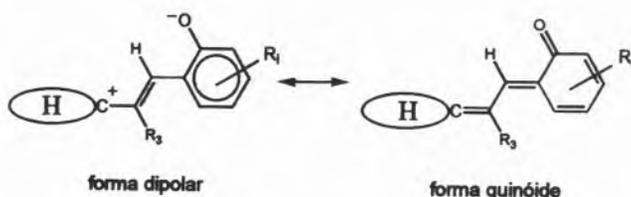


Estas moléculas apresentam em comum a característica de terem duas partes em planos ortogonais, por estarem ligadas por um átomo com uma hibridação sp^3 . A irradiação provoca a quebra da ligação C—O da parte pirânica, dando origem a uma “forma aberta”, quase planar. Esta forma possibilita a extensão da conjugação de electrões entre as duas partes da molécula, o que leva à alteração espectral observada:



Dada a semelhança estrutural com as merocianinas (corantes muito usados na indústria) as formas abertas, coloridas, são vulgarmente designadas por fotomerocianinas, podendo ser consideradas como corantes potenciais. As reacções de formação de fotomerocianinas podem também ocorrer, frequentemente, por acção de calor (termocromismo).

A forma aberta mostrada acima é uma representação intermédia de duas formas mesoméricas, uma dipolar e uma quinóide:



A fotomerocianina, na verdade, trata-se de um conjunto de estereoisómeros, com contributos diferentes de formas do tipo *transóide* (como a representada) e do tipo *cisóide*, sendo o seu número dependente da estrutura do composto. Crê-se que as formas do tipo *transóide* são as mais estáveis, por minimizarem as interações não ligantes. Não devem, no entanto, ser desprezadas as contribuições das formas do tipo *cisóide* para o comportamento global destes sistemas.

O comportamento fotocromático destes sistemas pode ser, até certo ponto, modulado através de alterações estruturais, fazendo uso quer de efeitos electrónicos (indutivos ou mesoméricos), quer de efeitos stereoquímicos, ou mesmo jogando com impedimentos da matriz.

Os espiropiranos e as espiroxazinas (actualmente os compostos mais estáveis do mercado) foram muito estudados e são muito utilizados no fabrico de materiais de transmissão óptica variável, nomeadamente as nossas bem conhecidas lentes oftálmicas de protecção solar. Estes compostos, nas matrizes usadas nas lentes plásticas, originam materiais fotocromáticos excelentes: são praticamente incolores quando não irradiados, desenvolvem cores intensas rapidamente, descoloram-se rapidamente quando cessa a irradiação, são bastante resistentes à fadiga e respondem a temperaturas que correspondem às condições normais de utilização (por exemplo, entre 0 e 40°C). A grande limitação é o facto de absorverem numa gama espectral relativamente estreita (560-630 nm) e, conseqüentemente, não proporcionarem a protecção máxima desejada. Aliás, nenhum composto fotocromático conhecido tem um espectro de absorção que cubra toda a região do visível.

Para serem comercialmente aceitáveis as lentes devem desenvolver cores neutras (cinzenta ou castanha), cobrindo uma

grande gama do espectro do visível. Os corantes neutros são, normalmente, obtidos por mistura de vários fotocromos com espectros de absorção complementares de modo a conseguir-se uma absorção, mais ou menos homogénea, ao longo de toda a região do visível. Esta solução, contudo, não resolve completamente a dificuldade, pois a homogeneidade de parâmetros (nomeadamente do comportamento cinético) constitui o principal problema, fazendo com que se tenha de recorrer a misturas com o mínimo de compostos possível.

Os 2H-cromenos sintéticos, apresentando uma absorção complementar (400-500 nm) à dos espiropiranos e espiroxazinas, além de boas características de actividade fotocromática e de foto-estabilidade, têm servido para, juntamente com os espiropiranos e espiroxazinas, se conseguirem as cores neutras. O mecanismo do fotocromismo é muito semelhante ao dos espiropiranos e espiroxazinas, sendo a forma incolor (ou tenuemente colorida) uma forma fechada e a forma colorida uma forma aberta.

É curioso referir que o fotocromismo destes compostos, conhecidos há muito tempo como produtos naturais vegetais, só foi reconhecido bastante mais tarde por a maior parte deles apenas apresentar esse comportamento a temperaturas muito baixas. Esse comportamento explica-se pelo facto de a estrutura dos cromenos naturais incluir normalmente no carbono espirânico grupos metilo, como consequência da sua biossíntese, não possuindo as fotomerocianinas o impedimento estérico necessário para serem suficientemente estáveis à temperatura ambiente.

Bem, e para finalizar, falemos um pouco sobre aplicações destes sistemas... Como se mostrou, no fotocromismo está envolvida uma alteração, fotoinduzida e reversível, da estrutura molecular. A alteração reversível de cor (acompanhada, frequentemente, também de alterações no espectro de emissão) é apenas uma das alterações reversíveis de propriedades resultantes da alteração da estrutura molecular. Com efeito, a forma aberta tem características físico-químicas diferentes da forma fechada (repare-se, por exemplo, na polaridade) e o fotocromismo é, também, acompanhado por alterações no índice de refração, na constante dieléctrica, na entalpia, na reactividade, etc. que são modificações reversíveis, que não da cor, inerentes ao fenómeno fotocromático.

O fenómeno para ser observado requer, normalmente, que as moléculas se encontrem em solução ou incorporadas em polímeros de forma a estabilizar a forma colorida. Este aspecto em vez de ser redutor do número de aplicações destes sistemas amplia-o, pois as transformações reversíveis ao nível molecular podem induzir alterações conformacionais nas moléculas da matriz na vizinhança das moléculas fotocromáticas. Como resultado, a energia luminosa absorvida por unidades fotocromáticas pode ter como consequência a modificação de propriedades físicas e químicas de materiais, tornando-os foto-responsivos, por variarem reversivelmente as suas propriedades por acção de luz.

O conjunto de características físico-químicas de materiais, em que se podem fotoinduzir alterações, é vasto incluindo as propriedades ópticas (dispersão da luz, birrefringência, poder rotatório específico e reflectividade), as propriedades químicas (entalpia, reactividade química, poder catalítico, permeabilidade de membranas), as propriedades eléctricas (condutividade, fotocondutividade, capacitância, potencial de membrana) e outras como a solubilidade, a viscosidade, a molhabilidade, a densidade e a elasticidade.

As aplicações, reais e potenciais, baseadas quer no fenómeno fotocromico propriamente dito, quer na diferença de parâmetros físico-químicos resultante da transformação, constituem um autêntico desafio para a nossa imaginação. As mais prometedoras serão, talvez, aquelas em que os dois sentidos da transformação possam ser controlados por via fotoquímica. Sem a pretensão de esgotar o assunto, podem-se referir algumas, agrupando-as pelos aspectos mais explorados:

a) Sensibilidade à radiação

O aproveitamento do facto de os materiais fotocromicos serem fotossensíveis levou ao desenvolvimento de novos tipos de fotografia auto-revelada e seca, de fotografia sem prata de elevada resolução e usa-se em reprografia e na arte fotográfica, para a produção de fotoefeitos. Neste tipo de aplicações podemos também incluir o uso em actinometria e dosimetria. Os vidros e plásticos fotocromicos têm uma utilidade óbvia em embalagens e recipientes para produtos fotossensíveis tais como alimentos e medicamentos. Nestas aplicações, a fadiga fotodegradativa não é crítica e, por vezes, é até útil.

b) Reversibilidade da transformação

A reversibilidade do fenómeno é o aspecto crucial que torna a aplicação dos materiais fotocromicos prática, sendo a fadiga a sua principal limitação. As utilizações potenciais no armazenamento de informação e em filtros ópticos foram as responsáveis pelo grande interesse de grupos industriais e forças militares nos materiais fotocromicos e, conseqüentemente, pela maior parte da investigação desenvolvida. Entre as várias aplicações podem destacar-se os comutadores químicos, as memórias permanentes ou temporárias, filtros de controlo contínuo da intensidade de radiação (nas máquinas fotográficas podem substituir o diafragma convencional) e os materiais de transmissão óptica variável. É esta a aplicação com maior desenvolvimento à escala industrial, nomeadamente no fabrico de óculos de sol, lentes oftálmicas, vidros de janelas, vidros de carros (alguns sistemas respondem tão rapidamente que podem ser usados em pára-brisas para proteger contra o encandeamento), protecção de sensores ópticos, etc. Podem ainda destacar-se o fabrico de tintas usadas em marcas de segurança contra falsificações e para impedir as fotocópias (uma boa aplicação do fotocromismo inverso...).

c) Variação de propriedades físicas e químicas

Como se referiu, não é apenas a variação reversível do espectro de absorção que pode ser explorada, nem é necessária a intervenção de luz da região do visível. A fotomodulação do comportamento físico e químico de sistemas torna-se acessível e as aplicações possíveis são inúmeras. Por exemplo, podem usar-se em filtros de polarização fotoactiváveis (a transformação induz uma alteração do alinhamento das moléculas da matriz), em indicadores da polaridade de solventes (o aumento da polaridade faz o comprimento de onda de absorção deslocar-se para valores menores e diminui a velocidade de desvanecimento térmico) e como reguladores fotocontrolados da diferença de potencial à superfície de membranas, do transporte de iões através de membranas biológicas, da condutividade de soluções, da tensão superficial entre dois líquidos e da hidrofili- cidade de superfícies poliméricas.

A variação de entalpia do sistema permite também encarar-se a aplicação no armazenamento de energia.

d) Variações específicas de cor

É o conjunto mais colorido das aplicações. Aproveita-se a alteração do jogo de cores associada ao fotocromismo e usa-se em camuflagem, decoração e moda. Tintas para aviões, tintas para veículos terrestres e submarinos, tintas de impressão e tintas para anúncios de publicidade (de dia uns dizeres ... de noite outros...), têxteis, habitações, brinquedos (normalmente, a toxicidade é reduzida), utensílios domésticos e material desportivo. Vestuário adaptável ao ambiente, produtos de cosmética (batons, vernizes de unhas, etc.) com mimetismo... Não há dúvida que, com esta nova *estética não estática*, um novo mundo se abre para arquitectos, criadores de moda, esteticistas e outros artistas!

Por último, é de se realçar um aspecto importante que talvez tenha passado despercebido: os sistemas fotocromicos detêm a possibilidade de reutilização, conceito tão caro e atraente nos nossos dias, em que a diminuição do desperdício tem de ser uma prioridade.

Agradecimentos

À Doutora Ana Maria Oliveira Campos e à Maria Manuel Oliveira pelas várias contribuições.

REFERÊNCIAS

1. (a) H. Dürr, H. Bouas-Laurent, Eds., *Photochromism: Molecules and Systems*, Elsevier: Amsterdam, 1990.; b) J.-L. Pozzo, Thèse en Sciences, Université de la Méditerranée, France, 1994; (c) G. Harié, Thèse en Sciences, Université de la Méditerranée, France, 1996; (d) M.M. Oliveira, *Características fotocromicas de espiropiranos e espiroxazinas*, provas de APCC, UTAD, Vila Real, 1996.
2. Pimienta, V., Lavabre, D., Levy, G., Samat, A., Guglielmetti, R. e Micheau, J.C., *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 4485.
3. P. Lareginie, A Samat e R. Guglielmetti, *J. Phys. Org. Chem.*, **9** (1996) 262.
4. J.C. Crano, T. Flood, D. Knowles, A. Kumar e B. Van Gemert, *Pure & Appl. Chem.*, **68** (1996) 1395.
5. V.S. Marevtsev e N.L. Zaichenko, *J. Photochem. Photobiol. A.*, **104** (1997) 197.
6. A.M.F. Oliveira-Campos, M.M. Oliveira, L.H.M. Carvalho, C. Moustrou, A. Samat, R. Guglielmetti e J. Seita, *Proceedings of "Colour Science 98"*, Harrogate (UK), 1998 (no prelo).
7. C. Moustrou, N. Rebière, A. Samat, R. Guglielmetti, A.E. Yassar, R. Dubest e J. Aubard, *Helv. Chim. Acta*, **81** (1998) 1293.
8. S. Delbaere, B. Luccioni-House, C. Bochu, Y. Teral, M. Campredon e G. Vermeersch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1998) 1153.

Fotónica Molecular: Interacções entre luz e sistemas moleculares

HUGH D. BURROWS

Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3049 Coimbra

Fotónica é a ciência da luz. Envolve as áreas da óptica, espectroscopia, fotofísica, oftalmologia, etc., tendo aplicações em áreas tão diversas como iluminação, corantes e pigmentos, mostradores ópticos, sensores e memórias ópticas, etc. Na fotónica molecular estamos a considerar as interacções entre a luz e as moléculas, que podem envolver transmissão/absorção, reflexão, luminescência, difusão/dispersão e difracção. Neste trabalho iremos discutir os principais factores envolvidos nesses processos. Seguidamente, consideraremos o processo visual, com particular ênfase na caracterização do olho humano e do efeito de envelhecimento no funcionamento da lente. Posteriormente, passaremos à área de electrónica molecular aplicada a memórias ópticas, considerando as vantagens de sistemas de "hole burning" em termos da sua capacidade e velocidade de funcionamento. Finalmente, discutiremos as vantagens de diodos que emitem luz ("LED") como mostradores ópticos de baixa e alta definição.

1. INTRODUÇÃO

Convencionalmente dividimos as ciências em áreas como a química, a física e a biologia, mas essas divisões são relativamente recentes. Muitos dos mais proeminentes cientistas do século passado trabalhavam em vários campos. Por exemplo, Michael Faraday é conhecido por trabalhos em áreas como electromagnetismo e electrólise; mas foi Faraday que descobriu o benzeno, o isobuteno, o tetracloreto e o isomerismo geométrico [1] antes da observação da transformação de cianato de amónia em ureia por Wöhler em 1828. Talvez seja correcto considerar Faraday como sendo o pai da química orgânica. É igualmente frequente associarmos o nome de Louis Pasteur à microbiologia, em áreas como a esterilização e a relação entre saúde e microorganismos. No entanto, os estudos iniciais de Pasteur foram desenvolvidos nas áreas de química e física, tendo deles resultado a descoberta de actividade óptica em moléculas e a primeira separação de isómeros ópticos [2-4]. Este foi um factor determinante na descrição tridimensional das estruturas de moléculas por LeBel e van't Hoff. A ideia das moléculas possuírem estruturas é uma consequência directa do trabalho de Pasteur. Podemos apresentar muitos outros exemplos, mas o essencial é que não há novas ciências, mas sim mudanças contínuas nas fronteiras entre as ciências

"clássicas," e as novas áreas sendo estas resultado de diferenças na sobreposição de partes da química, física e biologia. Fotónica, a ciência de luz, é uma dessas áreas. A apreciação desta área carece duma linguagem comum para os químicos, físicos, biólogos, etc. Neste artigo iremos considerar os processos básicos de fotónica em termos de uma linguagem comum.

2. O ÂMBITO E AS APLICAÇÕES DE FOTÓNICA

A primeira referência que encontrei com a palavra fotónica vem de DeDonder [5], mas foi o grande físico Soviético Terenin que popularizou o nome para o estudo multidisciplinar dos efeitos da luz. Hoje em dia a fotónica é um campo da ciência com aplicações que envolvem investimentos a nível mundial de bilhões de dólares americanos. Na Tabela 1, indicamos algumas das áreas principais.

TABELA 1 – Fotónica: áreas principais

Óptica
Espectroscopia
Fotoquímica e fotofísica
Fotobiologia
Oftalmologia

Quais são as aplicações? O campo é imenso, desde iluminação, corantes e pigmentos até ao registo de imagens, mostradores ópticos e aplicações biomédicas. Dentro de cada tema há muitas subdivisões. Por exemplo, na área de registo de imagens podemos considerar a fotografia, a litografia, a holografia, os processos de fotocondução que produzem as fotocópias, e registos digitais (magnéticos, electrónicos ou ópticos). Como químico, vou concentrar-me em algumas das aplicações a nível molecular, com referência particular aos nossos trabalhos de investigação.

3. INTERACÇÕES ENTRE LUZ E MOLÉCULAS

Considerando a tema "Luz e Cor", qual é a origem da cor? A nossa percepção da cor envolve processos fotofísicos na retina que irão ser discutidos num outro artigo deste volume [6], mas a sua origem advém geralmente dos processos básicos de transmissão/absorção, reflexão, difusão/dispersão, difracção e luminescência. Existem alguns outros processos ópticos



Hugh Burrows nasceu em Inglaterra em 1945. Licenciou-se em Química na Universidade de Londres em 1966 e obteve o doutoramento na Universidade de Sussex em 1969 por estudos na hidrólise de ésteres. Mudou os seus interesses de investigação para fotoquímica e reacções de radicais, tendo realizado estádias nas Universidades de Warwick (Inglaterra), Tel-Aviv

(Israel) e Ife (Nigéria). Trabalhou na Universidade de Coimbra entre 1973 e 1976 e desde 1983, onde presenteemente é Professor Catedrático Convidado. Os seus interesses científicos incluem fotoquímica, electrónica molecular, polímeros, tensoactivos e oftalmologia.

não-lineares, como sejam a geração harmónica, que têm importantes aplicações em fotónica, [7] mas neste artigo só focaremos os processos básicos. Os fundamentos dos processos estão representados nas Figuras 1-3.

A luz e outras formas de radiação electromagnética, possui energia que pode ser absorvida por átomos ou moléculas. Podemos usar descrições das propriedades da luz como ondas ou partículas [8]. É importante lembrar que essas são descrições, e que a descrição em termos de partículas, ou fótons, é uma consequência da quantização das ondas de luz [9]. Na descrição da absorção ou emissão de luz será mais conveniente considerar fótons. A energia (E) de um fóton está relacionada com a frequência (ν) ou com o comprimento de onda (λ) da luz pela relação

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

onde h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J s) e c é a velocidade de luz no vácuo ($2,998 \times 10^8$ m s⁻¹). Na teoria quântica, consideramos que os átomos e as moléculas existem em estados energéticos quantizados, sendo que na parte electrónica se encontram normalmente no seu estado de mais baixa energia (estado fundamental). Se a energia da luz é igual à diferença de energia entre o estado fundamental e um estado excitado ($\Delta E = h\nu$), existe a possibilidade de absorção de luz e formação de um estado excitado. As cores que observamos em sistemas transparentes, como soluções, vidros e cristais, resultam da absorção de luz na zona visível por transições de electrões, mas devemos à parte de luz que é transmitida, e, consequentemente envolvem o espectro da fonte luminosa que utilizamos para observar o sistema além da absorção da amostra. Na Figura 1(b), indicamos o espectro de absorção de um vinho tinto. A cor vem da transmissão na parte vermelho do espectro de luz branco.

Nem todas as transições possuem a mesma probabilidade. Existem algumas restrições da mecânica quântica que determinam a probabilidade de uma transição e que, normalmente, são expressas em termos de regras de selecção [10]. A nível da fotónica, essas restrições têm a importante implicação de determinar a quantidade de luz absorvida ou transmitida. No Século XVIII, Pierre Bouguer (1729) e Johann Heinrich Lambert (1760) mostraram que para um sistema que absorve luz se verifica uma relação exponencial entre a intensidade de luz transmitida (I_t) e a espessura óptica da amostra (b) [11]. No Século seguinte, August Beer demonstrou a existência de uma relação equivalente para a concentração (c) [12,13]. Pela combinação dessas relações obtemos a lei de Beer-Lambert-Bouguer, que para a luz monocromática de comprimento de onda λ é dada por:

$$I_t = I_0 \exp^{-\alpha b c}$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente e é uma constante característica de cada substância. A relação I_t/I_0 é a transmitância (T). É mais comum e prático transformar esta expressão numa linear utilizando logaritmos de base decimal:

$$A = -\log T = \log(I_0/I_t) = \epsilon b c$$

onde A é a absorvância e é o coeficiente de absorção molar (coeficiente de extinção). Existem relações entre a probabilidade de uma transição [14], para transições que são completamente permitidas pelas regras da mecânica quântica pode atingir valores de 10^5 - 10^6 M⁻¹cm⁻¹. Este parâmetro é importante a

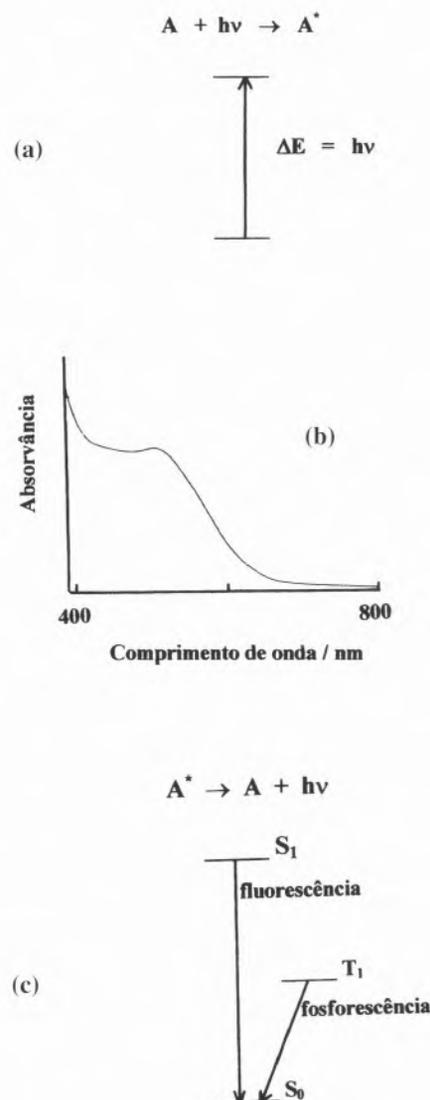


Fig. 1 – (a) O mecanismo de absorção de luz; (b) o espectro de absorção de um vinho tinto português (zona de Bairrada); (c) o mecanismo de emissão de luz.

nível fotónico. Quando estamos a utilizar uma molécula como um corante ou um pigmento é desejável que este parâmetro possua valores elevados, porque para muitas aplicações o valor de b é pequeno e a concentração máxima do composto em estudo vai ser limitada pela sua Solubilidade. Alguns valores típicos de para diferentes compostos em Solventes bem diversos são apresentados na Tabela 2.

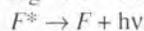
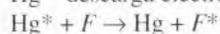
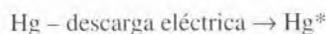
TABELA 2 - Valores Típicos de Coeficientes de Extinção de Corantes e Pigmentos

Composto	Solvente	λ / nm	ϵ / M ⁻¹ cm ⁻¹	referência
β -caroteno	hexano	453	139 000	15
indigo	CCl ₄	605	16 500	15
licopeno	alcanos	470	186 000	15
quinizarina	metanol	470	19 000	16
verde de Malaquite	CH ₃ CO ₂ H	621	105 000	15

Podemos ver um exemplo prático de aplicação desta lei. Se tivermos uma película típica de plástico com espessura de 50 μm , uma concentração do Sóluto de 0,01M e um coeficiente de absorção molar de $2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, temos que o valor da absorvância é igual a 1,0; isto implica que para este comprimento de onda 10% da luz é transmitida. Se nos lembrarmos que os receptores visuais (os bastonetes e cones) na retina têm dimensões da ordem dos micrómetros [17], e que o funcionamento do olho carece da absorção de um certo número de fotões, é óbvio que os pigmentos responsáveis pelo processo visual devem possuir coeficientes de absorção molar muito elevados. A transmissão de luz por matéria tem também implicações importantes. Convencionalmente, a parte ultravioleta da radiação electromagnética é dividida em três zonas, designadas por: UVA (320-400 nm), UVB (290-320 nm) e UVC (<290 nm) [18,19]. As fronteiras são os limites de transmissão de luz pelo vidro normal (320 nm) e a atmosfera (290 nm), e são utilizados na discussão dos efeitos fotobiológicos da luz em sistemas vivos. É comum pensarmos que o corpo humano é opaco à luz, no entanto existem zonas de transmissão no vermelho. Tomemos o caso da mão humana que transmite alguma quantidade de luz entre 650 e 900 nm [20]. Temos, então, o exemplo da terapia fotodinâmica na fotomedicina, em que esta janela espectral é fundamental para a excitação das moléculas fotoactivas (os fotossensibilizadores) [21-23].

Na nossa vida quotidiana, uma grande parte da cor que observamos é consequência da absorção de moléculas por transições electrónicas, envolvendo a reflexão em vez da transmissão de luz. Pensemos, por exemplo, em termos das cores de natureza: as flores, as árvores, as cores da roupa, ou do próprio corpo humano. Podemos distinguir a reflectância especular, que vem duma superfície lisa, como a chapa de um carro, e a reflectância difusa, que vem de uma superfície áspera. O caso mais comum é reflectância dispersa, mas as cores observadas nos dois processos de reflectância têm uma origem comum: a absorção de luz na amostra. O espectro de reflectância de uma amostra é praticamente equivalente ao seu espectro de transmitância, mostrando no entanto informação espectral especificamente sobre a zona da superfície. Os espectros obtidos fornecem informação química. Considerem-se as cores das folhas das árvores no outono. As mudanças das cores representam uma espectroscopia resolvida no tempo e no espaço. Observamos mudanças das cores (de verde a laranja a castanho, etc.), porque estamos a observar mudanças na bioquímica do sistema, indicadas pelos pigmentos dominantes: os verdes das clorofilas são substituídas pelo laranja ou amarelo das carotéínas, etc. Mais detalhe e aprofundamento destes processos pode ser encontrado num outro artigo deste volume [24]. Podemos pensar em muitos outros exemplos. Precisamos no entanto de nos lembrar, como no caso de transmissão de luz, que estamos a observar a reflexão da parte da luz que não é absorvida pela amostra. Esta depende da amostra e também do espectro da luz que usamos para observar o sistema. Certamente que já nos ocorreu uma situação em que vamos comprar uma peça de roupa, que na loja tem uma cor muito bonita, mas quando vista à luz do Sol tem um aspecto muito diferente. Isto é consequência do facto da luz, em muitas lojas, só incluir uma parte limitada do espectro visível. O desenvolvimento de fontes luminosas que emitem "luz natural" é uma área importante da tecnologia de iluminação. Também as mudanças aparentes da cor da paisagem durante o dia, como sejam o do famoso pôr-do-sol em Ayers Rock na Austrália [25], são consequências de mudanças da distribuição espectral do Sol ou do céu.

Depois da absorção de luz por átomos ou moléculas, as espécies no estado excitado devem perder o excesso de energia absorvida. Um dos processos possíveis é a emissão de luz por emissão de radiação: fluorescência ou fosforescência (Fig.1(c)) [26,27]. Em moléculas orgânicas típicas, todos os spins dos electrões encontram-se emparelhados, dizendo-se que a molécula está no seu estado singuleto (S_0). Chamamos a este parâmetro a multiplicidade de spin. A absorção de luz, normalmente, vai induzir a formação de um estado excitado da mesma multiplicidade de spin, isto é, um outro singuleto (S_1 , S_2 , etc). A emissão $S_1 \rightarrow S_0$ é um processo permitido pelas regras de mecânica quântica (regra de spin), e é rápida (10^{-7} - 10^{-12} s). Designamos este processo permitido por fluorescência. Observamos fluorescência, por exemplo, nos corantes presentes nos casacos da polícia ou na água tónica. Luz fluorescente normalmente é emitida para comprimentos de onda maiores (energias mais baixas) do que a luz de excitação. Este efeito é utilizado nos branqueadores ópticos presentes no papel e em vários detergentes. Estes branqueadores são moléculas fluorescentes que absorvem luz ultravioleta e reemitem na zona do visível [28]. O efeito da luz ultravioleta das discotecas na roupa é bem conhecido de todos nós. No entanto o estado singuleto S_1 tem a possibilidade de se transformar num estado tripleto, T_1 , e emitir luz no processo $T_1 \rightarrow S_0$. Este processo, designa-se por fosforescência, e tem uma menor probabilidade de ocorrência, tendo os tempos de vida da fosforescência geralmente valores entre 10^{-3} s (1 ms) e alguns segundos. Um exemplo claro de fosforescência é o observado no decaimento lento da emissão dos fósforos do ecrã de televisão. Este exemplo mostra que podemos produzir estados excitados por outros métodos para além da absorção de fotões. Neste caso utilizamos o bombardeamento com um feixe de electrões de alta energia. No caso da lâmpada fluorescente, produzimos estados excitados de átomos de mercúrio por uma descarga eléctrica, seguido de uma transferência de energia para os fósforos (F), do tubo do vidro, emitindo estes por sua vez [29,30]. Esquemáticamente tal pode ser representado por:



Variando o tipo de fósforo podemos mudar o espectro de emissão, isto é a cor da lâmpada fluorescente. Mais à frente discutiremos um outro sistema electroluminescente que começa a ter aplicações na área da iluminação, o LED. É importante distinguir luminescência, que é um processo a nível atómico ou molecular, e incandescência, que é simplesmente a emissão de radiação do corpo negro de um sistema a temperatura apropriado [31]. A luz dum candeeiro normal de tungsténio é incandescência.

A absorção (ou emissão) de luz envolvendo transições de electrões não é a única origem da cor que observamos no nosso dia-a-dia. Quando olhamos para o céu azul ou para o pôr-do-Sol estamos a ver os efeitos da dispersão de luz. Na Figura 2 distinguimos três tipos de dispersão: dispersão elástica, onde a luz dispersa tem o mesmo comprimento de onda da luz incidente; dispersão inelástica, onde a luz incidente perde (ou às vezes ganha) energia de modos internos quantizados da molécula; dispersão quasi-elástica, em que, devido às características difusionais das moléculas, a interacção entre o fotão e a molécula resulta em pequenas mudanças no comprimento de onda da luz. As dispersões inelástica e quasi-elástica têm aplicações importantes na determinação de estrutura molecular sendo as bases das técnicas de espectroscopia

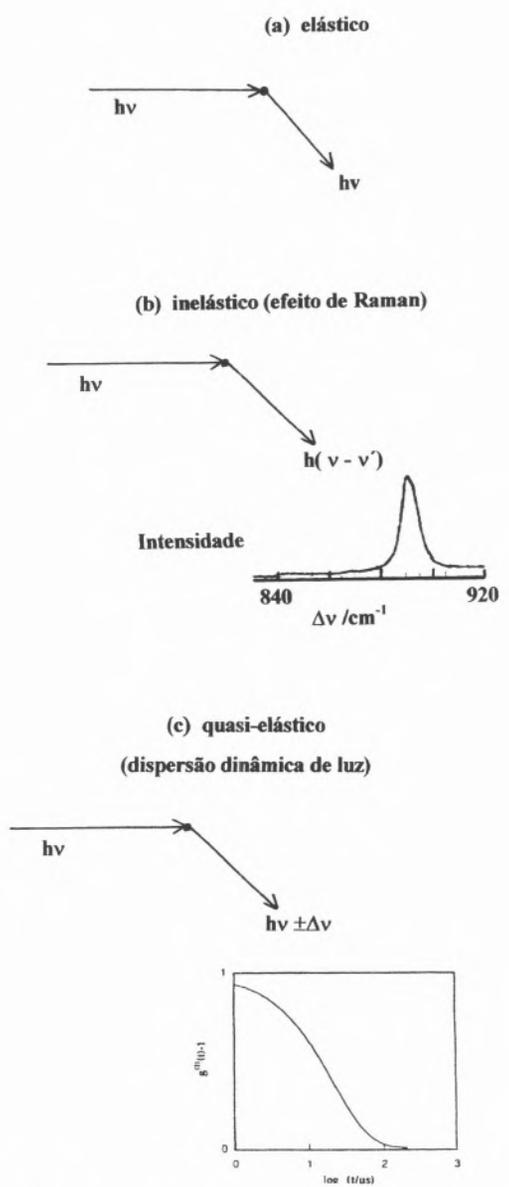


Fig. 2 – (a) Dispersão elástica de luz; (b) dispersão inelástica de luz, indicando uma parte do espectro de Raman de decanoato de chumbo (II); (c) dispersão quasi-elástica de luz com função de correlação em tempo de um polímero rígido em solução observada por DLS.

de Raman [32,33] e dispersão dinâmica da luz (DLS) [34-36], respectivamente. Também a nível fotônico existem aplicações importantes, em particular a nível biofotônico. Podemos citar aplicações de DLS [37] e espectroscopia de Raman [38] em estudos da lente do olho humano. No entanto, os efeitos de dispersão inelástica e quasi-elástica são relativamente pequenos, e no contexto da cor de sistemas não têm grande influência.

O nosso entendimento dos processos envolvidos na dispersão elástica da luz tem origem no trabalho de Rayleigh (J.W. Strutt) [39,40]. Rayleigh mostrou que para partículas com raios (r) mais pequenos que o comprimento de onda de luz (λ), existe uma relação entre as intensidades da luz incidente (I_0) e dispersa (i_{dis}) dada pela seguinte relação:

$$i_{dis} / I_0 = (16 \pi^4 \alpha^2 \text{sen}(\theta_1)) / \lambda^4 r^2$$

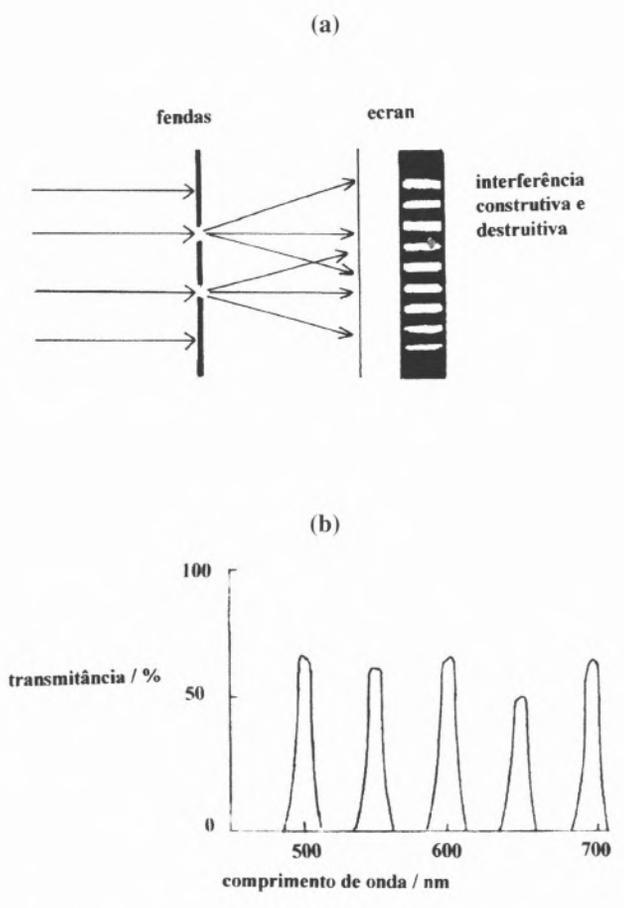


Fig. 3 – (a) A experiência de duas fendas de Young; (b) espectros de transmitância de filtros de interferência.

onde podemos considerar a polarizabilidade (α) como uma propriedade da molécula, e θ_1 representa o ângulo entre a direcção de observação e o dipolo molecular. Uma consequência importante desta equação é que a intensidade da luz dispersa depende inversamente do comprimento de onda da luz à quarta potência, i.e., existe uma maior dispersão da luz de comprimentos de onda mais pequenos. A luz azul (ca. 450 - 500 nm) possui um valor de comprimento de onda menor do que a luz verde, amarela ou vermelha; o céu azul no dia limpo é uma consequência da maior dispersão da luz azul do Sol pelas moléculas e partículas pequenas da atmosfera da Terra. Podemos estender o tratamento matemático à dependência angular da dispersão de luz [40]

$$i_\theta / I_0 = B (1 + \cos^2(\theta)) / \lambda^4 r^2$$

onde i_θ é a intensidade da luz dispersa ao ângulo θ . Podemos ver uma tradução simples desta expressão, no pôr-do-sol (Fig.4(a)). Mas onde está o Sol? Na Figura 4(b) podemos ver que o Sol já caiu no horizonte quando observamos a imagem dispersa do pôr-do-sol [41]. Quando o tamanho das partículas é igual ou superior ao comprimento de onda da luz, temos a possibilidade de dispersão por diferentes zonas, sendo os efeitos de interferência importantes. Como consequência disto, podemos observar com o leite, ou com as nuvens de céu nebuloso que a luz dispersa é branca, embora a dispersão da luz azul seja superior à das outras cores.

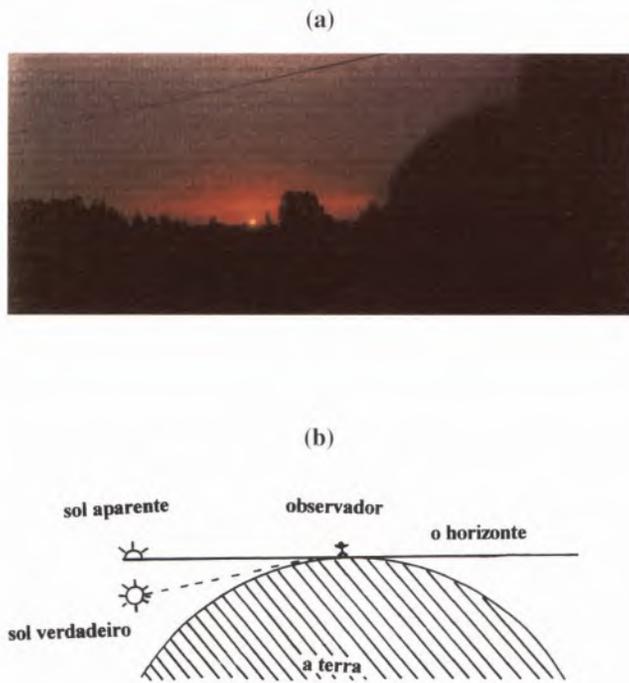


Fig. 4 – (a) O pôr-do-sol perto de Coimbra; (b) as posições do Sol e da imagem do Sol no pôr-do-sol.

Um outro tipo de interacção entre luz e sistemas moleculares, que produz cor, é a interferência. Observamos os efeitos da interferência nas cores de filmes de sabonete [42], no óleo, na água em poças, ou nos termómetros que utilizam cristais líquidos colistéricos [43]. A cor azul metálica das asas de certos pássaros também é consequência da interferência da luz espalhada coerentemente [44]. Numa experiência famosa, o investigador Inglês Thomas Young mostrou as propriedades ondulatórias da luz com duas fendas [45-47]. Esta experiência é indicada esquematicamente na Figura 3(a). Na imagem da luz que sai de duas fendas observamos zonas iluminadas e escuras devido à interacção construtiva e destrutiva da luz. Esta experiência confirmou as ideias de Christian Huygens da teoria de ondas da luz [47] e conduziu eventualmente às nossas ideias de mecânica ondulatória no tratamento das propriedades da matéria. As equações básicas de interferência de dois feixes de luz de comprimento de onda λ e separação d conduzem a que o ponto de máxima intensidade seja dado por:

$$d \sin(\theta) = m\lambda$$

e o ponto de mínima intensidade dado por:

$$d \sin(\theta) = (m + 1/2)\lambda,$$

onde θ é o ângulo de refacção e m é um número inteiro ($m = 0, 1, 2, \dots$, a ordem da refacção) [48]. Se d é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da luz, e se irradiamos com luz branca, observamos uma série de franjas ou linhas com cores diferentes. A equação básica, devida a Fresnel [49], para a observação em reflexão de interferência de um filme é dada por:

$$I_r = 4 I_0 R \sin^2(2 \pi n d \cos(\theta) / \lambda),$$

onde I_0 e I_r são as intensidades da luz incidente e reflectida, R é a fracção da luz reflectida e n o índice de refacção. A relação equivalente para a intensidade da luz transmitida (I_t) [33] é dada por:

$$I_t = I_0 (1 - 4 R \sin^2(2 \pi n d \cos(\theta) / \lambda)).$$

O efeito da interferência, produz luz reflectida ou transmitida numa zona de comprimentos de onda muito restrita. Espectros típicos de filtros de interferência são os que estão indicados na Figura 3(b). O brilho que observamos das cores de bolhas de sabonete resulta do facto de a luz ser praticamente monocromática. Alguns exemplos de cores produzidas por interferência em filmes de sabonete-água [42,50] são indicados na Tabela 3.

TABELA 3 - Cores Típicas Observadas por Interferência em Filmes de Sabonete-Água

n	d / nm	Côr
0	6	preta
0	12	branca/prata
1	216	violeta
1	348	cor de laranja
2	410	azul
2	578	vermelha azulada
3	634	verde

Uma área importante de aplicações de interferência envolve sistemas que possuem estruturas anisotrópicas. Um sistema isotrópico é idêntico em todas as direcções. Considere-se um cristal de NaCl, ou um líquido, a distribuição das suas moléculas é idêntica em todas as direcções e, quando um feixe de luz incide na amostra, obtemos um feixe reflectido e um feixe refractado (Fig.5(a)). As estruturas e o arranjo dos átomos e moléculas em certos cristais, polímeros e cristais líquidos, são diferentes em direcções diferentes, e o sistema diz-se anisotrópico. Na Figura 5(c) mostra-se esquematicamente a estrutura de um cristal líquido esmétrico de uma molécula amfifílica, observando-se que as moléculas se encontram arrançadas em planos, mas dentro de cada plano existe desordem [51]. Na incidência de luz na amostra, as moléculas fazem com que o caminho da luz refractada dependa do grau de anisotropia. Se possuímos luz de polarização linear, a refacção depende da direcção de polarização (Figura 5(b)) [52]. Chamamos a este efeito birrefringência [52,53]. Se deixarmos um texto escrito por debaixo de um cristal de calcite, observamos duas imagens, que correspondem a duas direcções de polarização. Em investigação, utilizamos birrefringência na identificação de fases em sistemas anisotrópicos, como sejam os cristais líquidos [54,55]. Quando observamos estes sistemas colocados entre dois polarizadores cruzados, é possível observar interessantes texturas e bonitas cores [54,55]. Na Figura 5(d), indicamos um exemplo de tal efeito na textura de fase esmétrica L_α de cristais líquidos AOT/água. A nível de aplicações práticas, a birrefringência de luz em cristais líquidos é a base de todos os mostradores de cristais líquidos que utilizamos em relógios, máquinas de calcular, etc. [56].

Depois desta discussão sobre as interacções possíveis entre a luz e moléculas, nas próximas secções iremos mostrar alguns aspectos específicos da fónica molecular ligados aos nossos trabalhos de investigação.

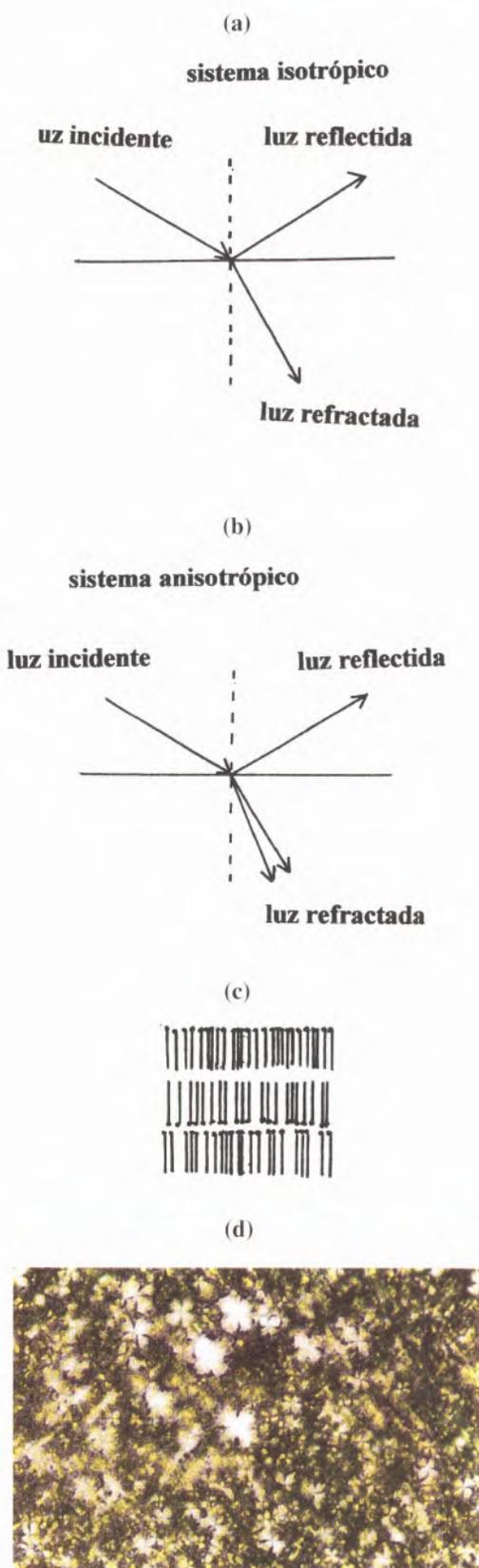


Fig. 5 - (a) Reflexão e refração de luz por sistemas isotrópicos e anisotrópicos; (b) estrutura de um cristal líquido esmétrico; (c) textura observada entre polarizadores cruzados da fase L_{α} de cristais líquidos de AOT/água.

4. FOTÓNICA E OFTALMOLOGIA

A nossa percepção visual depende da focagem na retina de imagens pela lente, a conversão da luz num sinal químico por um processo fotoquímico na retina, a transmissão da informação visual pelo nervo óptico e finalmente da transformação pelo cérebro [6,57,58]. Antes de activar os processos fotoquímicos na retina, a luz precisa de passar pelas outras partes do olho. Na Figura 6(a), mostra-se esquematicamente o olho humano. Os componentes do olho são no entanto, sistemas químicos e como tal possuem propriedades físico-químicas que dependem de factores como a idade ou o estado físico da pessoa. Na Figura 6(b) mostram-se igualmente os espectros de transmitância da lente de olhos jovens e velhos [59]. Observa-se que a transmissão da luz na zona violeta/azul diminui com a idade, num processo que se designa por “brunescência”, possivelmente devido a reacções de metabolitos de aminoácidos, como derivados de kinurenina [60]. Normalmente, não estamos conscientes deste processo de envelhecimento devido ao processamento dos impulsos visuais pelo cérebro, mas temos indicações da sua existência por outros meios. Por exemplo, é provável que mudanças na sensibilidade à cor de alguns grandes pintores, como Paul Gauguin, sejam consequência deste efeito. A dificuldade em medir espectros de transmitância do olho *in vivo* implica o desenvolvimento de outros métodos fotónicos. Com o envelhecimento, e algumas doenças, como seja a diabetes, há indicações de um aumento na fluorescência endógena do cristalino na lente [61,62]. A fluorescência pode fornecer informação sobre mudanças na transmissão do olho [63,64]. No Instituto de Biomedicina da Luz e da Imagem (IBILI) em Coimbra, encontra-se em fase de desenvolvimento, um espectrofluorímetro para estudo dos espectros de fluorescência do olho [65]. Alguns resultados típicos são indicados na Figura 6(c) [66,67]. Trabalhos futuros tentarão relacionar a informação espectroscópica com o estado clínico da pessoa.

5. MEMÓRIAS ÓPTICAS

A visão precisa do armazenamento e processamento de informação pelo cérebro. A capacidade de memória do cérebro humano é da ordem de 10^{15} bits, que é cerca de um milhão de vezes superior do que memórias dos computadores electrónicos. A lei de Moore [68] indica que o tamanho de dispositivos electrónicos diminui de um factor de dois cada 18 meses, encontrando-nos já perto do tamanho molecular, ou seja da área da electrónica molecular. As memórias mais comuns nos computadores electrónicos são magnéticas ou optomagnéticas, mas existem limites na capacidade desses sistemas [69], sendo necessário começar a pensar em termos de outras metodologias. Uma possibilidade é uma memória óptica ou fotónica. Neste caso temos um interruptor óptico (“optical switch”), isto é, um sistema que podemos transformar em formas diferentes pela absorção de luz (passo “escrever”). A seguir, podemos detectar a forma (ou o estado) por um segundo fóton (passo “ler”). O sistema mais simples é o sistema fotocromico com dois estados [70,71]. Uma limitação deste tipo de sistemas ópticos, é a área mínima ($\approx 0,05 \mu\text{m}^2$) onde se pode escrever-ler a informação e que é determinada pelo comprimento de onda da luz. A possibilidade de uma memória óptica com capacidade superior ao sistema fotocromico utilizando “persistent spectral hole burning” [72] foi sugerida em 1978 [73]. A forma de uma banda no espectro de absorção ultravioleta-visível dum Solutu numa matriz amorfa

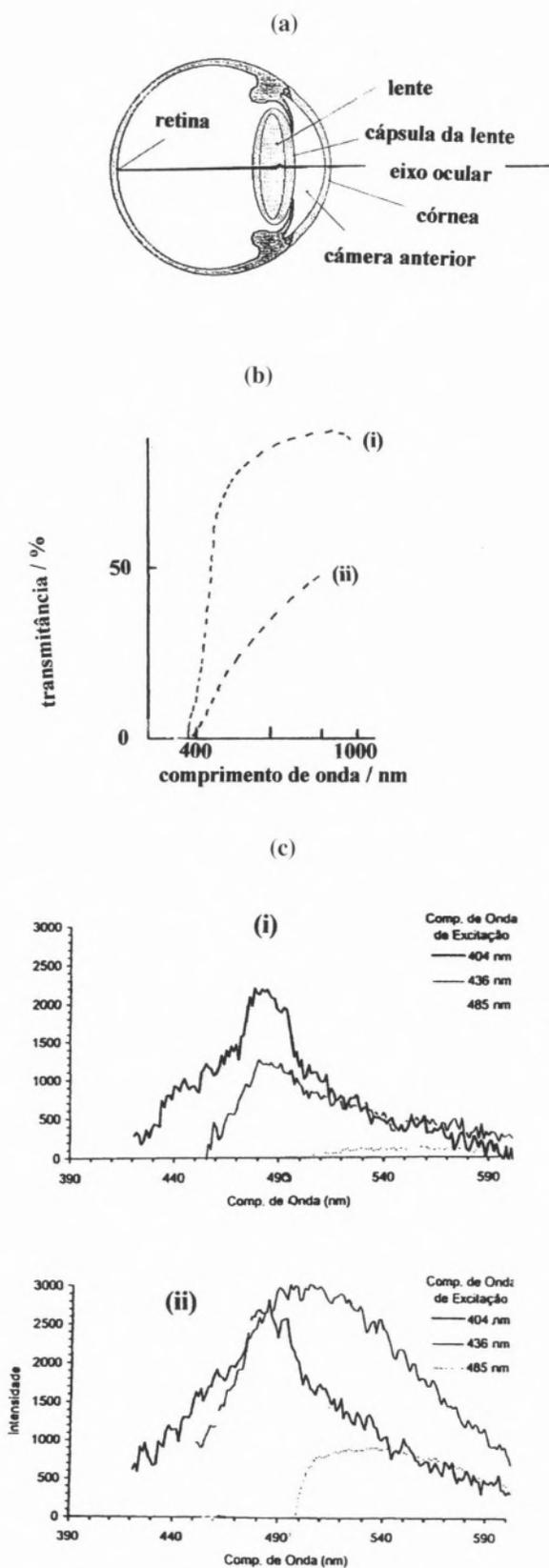


Fig. 6 – (a) Estrutura esquemática do olho humano; (b) a transmissão de luz por (i) uma lente de um indivíduo jovem com 4 $\frac{1}{2}$ anos, (ii) uma lente de um indivíduo velho com 73 anos; (c) Espectros de fluorescência observados *in vivo* com as lentes de (i) um indivíduo dum grupo de controlo com 25 anos, (II) um diabético com 70 anos.

depende da orientação do Sóluto e das interações deste com a matriz. Este alargamento não homogéneo ($\Gamma_{\text{não homogéneo}}$) é muito superior à largura natural da banda (homogéneo) ($\Gamma_{\text{homogéneo}}$) (Figura 7(a)) [72]. Para moléculas orgânicas em matrizes amorfas, se tivermos um processo fotoquímico ou fotofísico para mudar (mudança aqui é tanto num sentido momentâneo - através da produção do estado excitado - ou permanente por meio da degradação da molécula) o sóluto depois da excitação selectiva com um laser, podemos diminuir a absorção numa zona muito limitada do espectro (“spectral hole”). Consequentemente iremos obter um desaparecimento de parte do espectro, criando-se um buraco de largura espectral aproximadamente igual a $\Gamma_{\text{homogéneo}}$. Podemos repetir o processo noutras zonas do espectro, ficando então com um sistema de memória fotónica multicolor com capacidade de memória limitada pela razão $\Gamma_{\text{não homogéneo}} / \Gamma_{\text{homogéneo}}$ (o factor do multiplexo). Um exemplo de “hole burning” com o corante quinizarina [74] é indicado na Figura 7(b). Uma densidade de memória até 10^{12} bit cm^{-2} está prevista ocorrer para este tipo de sistema. O sistema pode também ser estável para vários ciclos de escrever-ler [75]. Existe porém uma limitação: normalmente só funciona a temperaturas muito baixas. Trabalhos futuros terão como objectivo o desenvolvimento de sistemas reprodutíveis que funcionem acima da temperatura do azoto líquido (77 K).

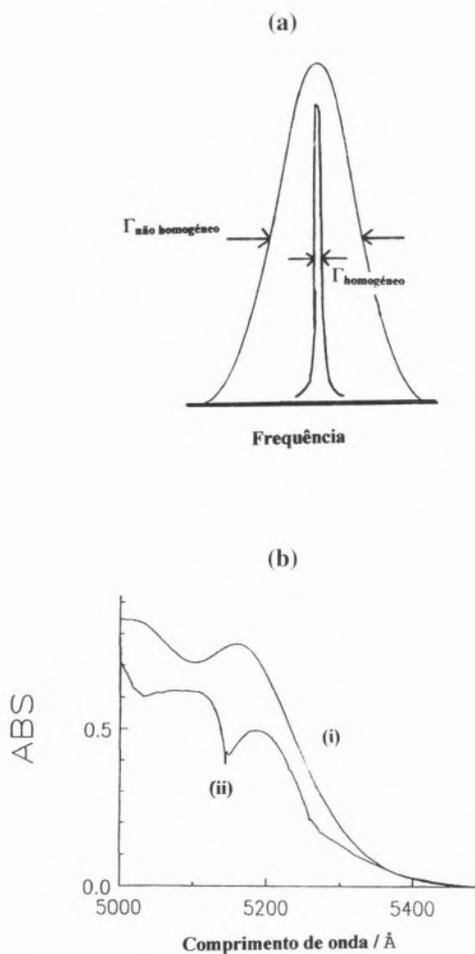


Fig. 7 – (a) Alargamento homogéneo e não-homogéneo numa banda espectral; (b) espectro de absorção de quinizarina em poli(vinilpirolidona) a 4K (I) antes e (ii) depois de “hole burning” com um laser a 514 nm.

6. LEDs: DÍODOS QUE EMITEM LUZ

A última área de fotónica molecular que iremos considerar é a potencial aplicação à iluminação com díodos que emitem luz, LEDs. Estes sistemas têm aplicações que vão desde semáforos ou outros sistemas de baixa definição [76] até ecrans planos de alta definição para televisões e monitores de computadores [77]. Um semáforo normal envolve uma lâmpada de tungsténio e um filtro para isolar a parte apropriada do espectro. Na Figura 8(a), observamos que com a luz vermelha do semáforo só estamos a utilizar 15% da luz total da lâmpada. Existem grandes vantagens no desenho de novos sistemas que só emitam luz vermelha. O LED é um sistema que pode emitir luz monocromática. O princípio básico do LED envolve electroluminescência pela recombinação de electrões e cargas positivas (ou lacunas) numa matriz. Um sistema típico é indicado na Figura 8(b). Os LEDs correntes, tais como os mostradores vermelhos das calculadoras, envolvem semicondutores inorgânicos, frequentemente com elementos do grupo III e V, por exemplo Ga e P [78]. Estes têm vantagens em termos económicos, mas com a limitação de só ser possível produzir LEDs de área pequena. Sistemas orgânicos têm vantagens no processamento da produção de dispositivos para áreas grandes [79], existindo actualmente diversos tipos de LEDs orgânicos [80,81] e poliméricos [82-85] bastante eficientes. Muito brevemente os primeiros dispositivos com base em LEDs orgânicos serão lan-

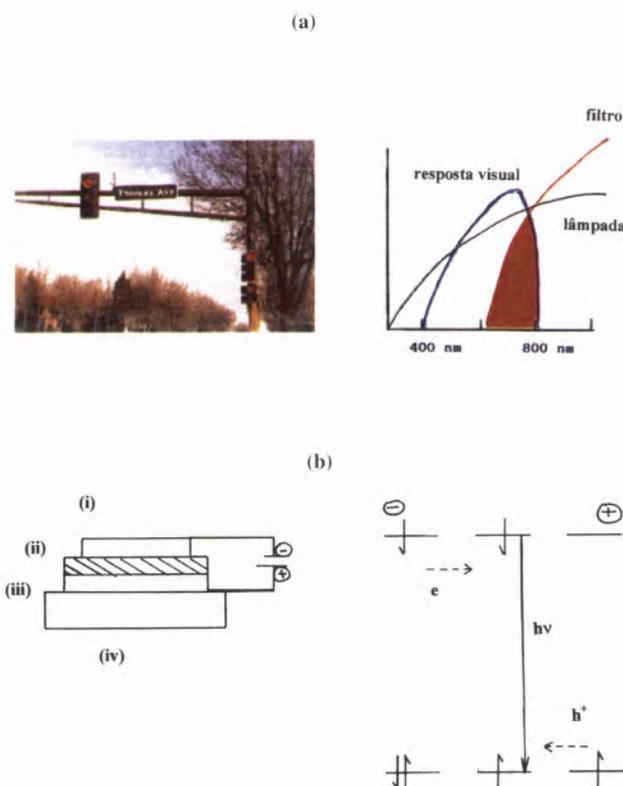


Fig. 8 – (a) O semáforo vermelho, indicando os efeitos dos espectros da lâmpada, do filtro e da resposta visual na eficiência; (b) sistema LED indicando: (i) um eléctrodo metálico (Ca, Al...); (ii) a camada electroluminescente; (iii) um eléctrodo transparente (ITO); um suporte transparente, como vidro. A Figura também indica a produção de electroluminescência pela recombinação electrão-lacuna.

çados no mercado comercial. Potenciais problemas com LEDs orgânicos resultam da fotodegradação na presença do oxigénio. Estudos actualmente em progresso [86] mostram que em certos casos o singuleto de oxigénio pode ser a espécie responsável por tal fotodegradação. Trabalhos futuros envolverão o desenvolvimento de novos polímeros menos sensíveis à degradação.

Agradecimentos

O autor agradece a todos os seus colegas e colaboradores envolvidos nestes estudos, bem como o apoio financeiro do programa PRAXIS XXI (projecto 2/2.1/QUI/411/94), EURO-EYE, ESPRIT (projecto 07238), CRUP/British Council (projecto B-9/97) e do *European Commission Access to Large Scale Facilities Activity of TMR* para o acesso ao *Free Radical Research Facility*, Manchester, Inglaterra. Agradecimentos particulares também a Sérgio Seixas de Melo e Alison Burrows pela paciência e ajuda na correcção linguística do artigo.

BIBLIOGRAFIA

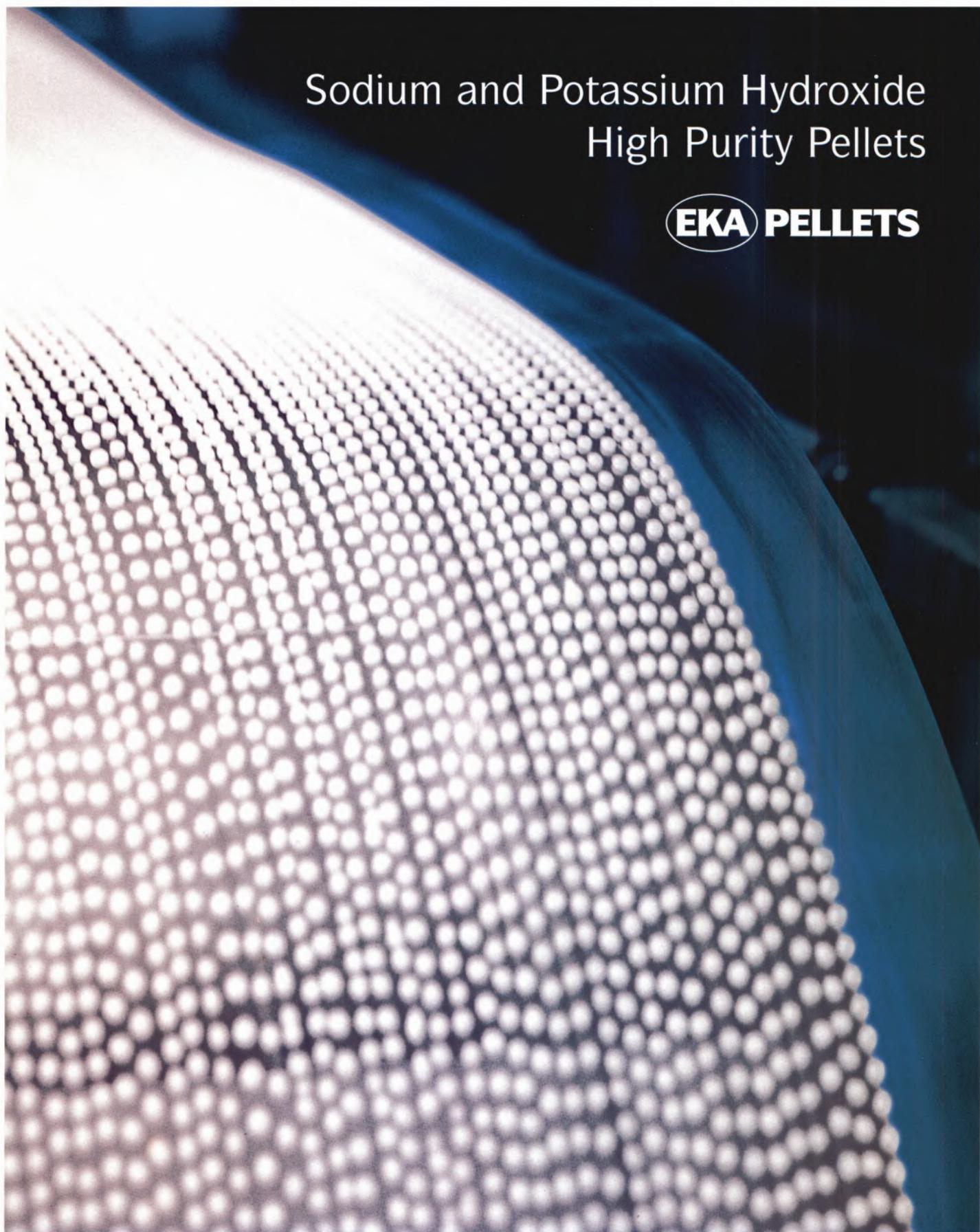
1. J.M. Thomas, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87** (1991) 2865.
2. I.L. Finar, *Organic Chemistry*, Longmans, London, 2nd edn., 1954, 345-362.
3. A. Carneiro e A.M. Nunes dos Santos, *Química - Bol. Soc. Port. Quím.*, **59** (1995) 8.
4. A.M. Amorim da Costa, *Química - Bol. Soc. Port. Quím.*, **60** (1996), 33.
5. Th. DeDonder, *Bull. Sci. Acad. Roy. Belg.*, **16** (1930) 8; *Chem. Abs.*, **24** (1930) 42127.
6. J.M.G. Martinho, *Um Olhar Químico Sobre a Visão*, este volume.
7. D. Bloor, in: *Organic Materials for Non-Linear Optics II*, ed. R.A. Hann e D. Bloor, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991, 3-21.
8. P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6th edn., Oxford University Press, Oxford, 1998, 6-7.
9. E. Goldin, *Waves and Photons. An Introduction to Quantum Optics*, Wiley, New York, 1982.
10. D. Sutton, *Electronic Spectra of Transition Metal Complexes*, McGraw-Hill, New York, 1968, 180-184.
11. Citado em T. Owen, *Fundamentals of Modern UV-Visible Spectroscopy*, Hewlett-Packard, Germany, 1996.
12. Referido em K. Laidler, *The World of Physical Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1993, p.181.
13. J.M.G. Martinho, *Química - Bol. Soc. Port. Quím.*, **52** (1994) 44.
14. A. Gilbert e J. Baggott, *Essentials of Molecular Photochemistry*, Blackwell Scientific, Oxford, 1991, 83-89.
15. J. Griffiths, *Colour and Constitution of Organic Molecules*, Academic, London, 1976.
16. *Organic Electronic Spectral Data, vol. I*, ed. M.J. Kamlet, Interscience, New York, 1960, 545.

17. R.S. Becker, *Photochem. Photobiol.*, **48** (1988) 369.
18. J.H. Epstein, *The Science of Photobiology*, ed.K.C. Smith, Plenum New York, 1st Edn., 1977, Capítulo 7.
19. Para uma discussão da limite inferior da zona UVA veja F. Urbach, *APS Newsletter*, **132** (1991) 3; M. e J. Peak, *APS Newsletter*, **137** (1992) 5.
20. K.C. Smith em ref.18, Capítulo 15.
21. R. Bonnett, *Chem. Soc. Rev.*, **24** (1995) 19.
22. J.C.V.P. Moura, *Novas Perspectivas de Tratamento do Cancro: Terapia Fotodinâmica*, este volume.
23. M. da Graça P.M.S. Neves, *Porfirinas: Da Natureza à Síntese e à Medicina*, este volume.
24. M.M.M. Pinto, *As Cores da Saúde*, este volume.
25. *Enciclopédia Geográfica*, Selecções de Readers Digest, Lisboa, 1988, 75-83.
26. Ref. 14, 8-10.
27. *Luminescence Spectroscopy*, ed. M.D. Lumb, Academic, London, 1978.
28. T.G. Webber, *Coloring of Plastics*, ed. T.G. Webber, John Wiley, New York, 1979, cap. 24.
29. W.E. Barrows, *Light, Photometry, and Illumination Engineering*, McGraw Hill, New York, 3rd edn., 1951, cap. 4.
30. K.H. Butler, *Fluorescent Lamp Phosphors*, Pennsylvania State University Press, 1980.
31. *The Photonics Dictionary*, ed.R.S. Clark, Laurin Publishing Co., Pittsfield, 33rd ed., 1987, D-59.
32. D.A. Long, *Raman Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1977.
33. J.J.C. Teixeira Dias, *Espectroscopia Molecular*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1986, 42-46.
34. B.J. Bern e R. Pecora, *Dynamic Light Scattering.*, Wiley, New York, 1976.
35. *Laser Light Scattering*, ed.W. Brown, Clarendon, Oxford, 1993.
36. C.S. Johnson e D.A. Gabriel, *Laser Light Scattering*, Dover, Mineola, N.Y., 1994.
37. K. Dierks, M. Dieckmann, D. Nierderstrasser, R. Schwartz e A. Wegener, *Graefe's Arch. Clin. Exp. Ophthalmol.*, **236** (1998) 18.
38. N.-T. Yu, X.-Y. Li e J.F.R. Kuck, *Biological Applications of Spectroscopy*, ed. R.J.H. Clark e R.E. Hester, Wiley, Chichester, 1996, 143-184.
39. J.W. Strutt, *Phil. Mag.*, **41** (1871) 107, 447.
40. C.Tanford, *Physical Chemistry of Macromolecules*, Wiley, New York, 1961, Capítulo 5.
41. A. e M. Meinel, *Sunsets, Twilights and Evening Skies*, Cambridge University Press, Cambridge, 1983.
42. C. Isenberg, *The Science of Soap Films and Bubbles*, Dover, New York, 1992.
43. A. Guinier, *The Structure of Matter*, Edward Arnold, London, 1984, 198-200.
44. R.O. Prum, R.H. Torres, S. Williamson e J. Dyck, *Nature*, **396** (1998) 28.
45. *Thomas Young, F.R.S.*, F. Oldham, Edward Arnold, London, 1933.
46. J.E. Greivenkamp, *Handbook of Optics*, vol.1, ed.M. Bass, McGraw-Hill, 2nd ed., New York, 1995, cap. 2.
47. M. Longair, *Colour: Art and Science*, ed. T. Lamb e J. Bourriau, Cambridge University Press, Cambridge, 1995, Capítulo 3.
48. H.D. Young, *Fundamentals of Optics and Modern Physics*, McGraw-Hill, New York, 1968, 67-75.
49. Citado em A. Vasicek, *Optics of Thin Films*, North Holland, Amsterdam, 1960.
50. A.S.C. Lawrence, *Soap Films, a Study of Molecular Individuality*, Bell, London, 1929.
51. Ref. 43, p.192-195.
52. P.J. Collins, *Liquid Crystals*, Adam Hilger, Bristol, 1990.
53. E.A. Wood, *Crystals and Light*, Dover, New York 2nd ed., 1997.
54. G.W. Gray e J.W.G. Goodby, *Smectic Liquid Crystals*, Leonard Hill, 1984.
55. G.J.T. Tiddy, *Phys. Rep.*, **57** (1980) 1.
56. K. Booth e S. Hill, *The Essence of Optoelectronics*, Prentice Hall, London, 1998, 221-230.
57. E.A. Dratz, *The Science of Photobiology*, ed. K.C. Smith, Plenum, New York, 2nd ed., 1989, Capítulo 9.
58. D. Baylor, *Colour: Art and Science*, ed.T. Lamb e J. Bourriau, Cambridge University Press, Cambridge, 1995, Capítulo 5.
59. Adaptado de K.P. Thompson, Q.S. Ren e J.M. Parel, *Proc. I.E.E.E.*, **80** (1992) 838.
60. A. Tomoda, Y. Yoneyama, T. Yamaguchi, K. Kakinuma, K. Kawasaki e D. Yonemura, *FEBS Letts.*, **219** (1987) 472.
61. A.C. Sen, N. Ueno e B. Chakrabarti, *Photochem. Photobiol.*, **55** (1992) 753.
62. M.C. Mota, J.S. Ramalho, P.C. Pereira e A. Matos, *Introduction to Ocular Fluorometry*, ed. F. Docchio, Euroeye, Coimbra, 1997, Capítulo 8.
63. R.C. Zeimer e J.M. Noth, *Ophthalmic Res.*, **16** (1984) 246.
64. M.C. Mota, *Manual of Ocular Fluorometry*, ed. J.A. van Best, M.C. Mota e M. Larsen, Euroeye, Coimbra, 1993, 73-82.
65. M.C. Mota, A. Matos, M. Morgado, P.C. Pereira e H.D. Burrows, *Graefe's Arch. Clin. Exp. Ophthalmol.*, em publicação.
66. A. Matos, Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra, 1995.
67. C.P.C.F. Ribeiro, Tese de Mestrado, Universidade de Coimbra, 1995.

68. Citado em D.L. Feldheim e C.D. Keating, *Chem. Soc. Rev.*, **27** (1998) 1.
69. R. Ao, L. Kummerl e D. Haarer, *Adv. Mater.*, **7** (1995) 495.
70. P.J. Martin, *Introduction to Molecular Electronics*, ed.M.C. Petty, M.R. Bryce e D. Bloor, Edward Arnold, London, 1995, Capítulo 6.
71. L.H. Melo de Carvalho, *Sistemas que Mudam de Cor*, este volume.
72. J. Friedrich e D. Haarer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23** (1984) 113.
73. G. Castro, D. Haarer, R.M. McFarlane e H.P. Trommsdorf, *US-Pat. 4101976* (1978).
74. M. Scherl, H.D. Burrows, M. Bastos, M.H. Gil, D. Haarer, G. Feio e T. Nunes, *Second European Conference on Molecular Electronics, Kloster Banz, Alemanha, Extended Abstracts*, 191-2.
75. J. Seto, S. Tamura, N. Asai, N. Kishii, Y. Kijima e N. Matsuzawa, *Pure Appl. Chem.*, **68** (1996) 1429.
76. J. Infante, *ACP Revista*, **70** (Março 1999) 48.
77. A. Sobel, *Sci. American*, **278** (Maio 1998) 48.
78. A.B. Ellis, L. Hunsberger e G.C. Lisensky, in *Teaching general Chemistry: A Materials Science Companion*, American Chemical Society, Washington, 1993, 401-412.
79. J. Salbeck, *Ber.Bunsenges. Phys. Chem.*, **100** (1996) 1667.
80. C.W. Tang e S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51** (1989) 913.
81. H. Nakada e T. Tohma, *Inorganic and Organic Electroluminescence*, Wissenschaft-und-Technik-Verlag, Berlin, 1996.
82. J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. MacKay, R.H. Friend, P.L. Burn e A.B. Holmes, *Nature*, **347** (1990) 539.
83. D. Braun e A.J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.*, **58** (1991) 1982.
84. A. Kraft, A.C. Grimsdale e A.B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37** (1998) 403.
85. R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H.Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Brédas, M. Loglund e W.R. Salaneck, *Nature*, **397** (1999) 121.
86. A.P. Monkman, H.D. Burrows, M.da G. Miguel, I. Hamblett e S. Navaratnam, manuscrito em preparação.

Sodium and Potassium Hydroxide High Purity Pellets

EKA PELLETS



EKA CHEMICALS


AKZO NOBEL

Agentes exclusivos:

SOCIEDADE IMBRASEX LDA, Calçada do Carmo, N° 6 – 4° Dto., 1200 LISBOA
Telefone: 342.06.58/342.48.61 • Telefax: 346.48.50



MEDIDORES DE pH DE ALTA TECNOLOGIA FÁCEIS DE USAR E ECONÓMICOS

pH 300

Medidor de pH/mV/°C de bancada

pH 301

Medidor de pH/mV/iões/°C de bancada

pH 302

Medidor de pH/mV/°C de bancada
com impressora

De acordo com as GLP

From

HANNA
instruments
ISO 9000 CERTIFIED

... of course

Dos 700 funcionários do grupo Hanna,
130 estão ao seu serviço em Portugal.

**PARA MAIS INFORMAÇÕES CONTACTE O NOSSO REVENDEDOR HANNA OU
HANNAPRO EM VILA DO CONDE ATRAVÉS DO TEL. 052 637 184 / FAX 052 637 185**