

... 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

... 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 dalgumas 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 recorro 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

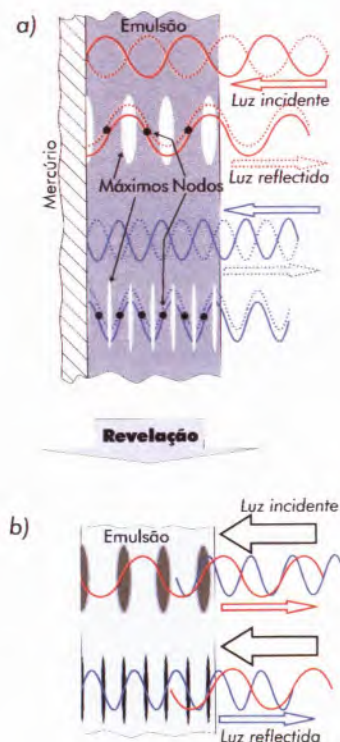


Fig. 2 – Processo de Lippmann. a) A luz passando através da emulsão é reflectida sobre si própria pela superfície espelhada em contacto com a emulsão. As ondas estacionárias formadas quando a reflexão se dá a partir de um máximo terão nós a distâncias de meio comprimento de onda onde a prata não será impressionada. 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, consequentemente 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-

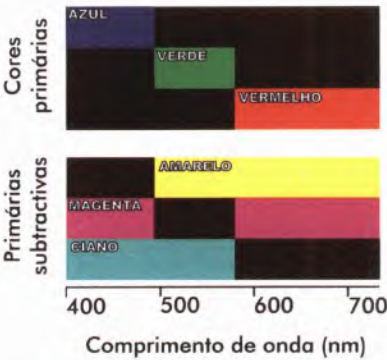


Fig. 4 – Conjuntos de filtros das cores primárias e das cores complementares indicando as zonas de transparência e opacidade em função dos comprimentos de onda.

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-

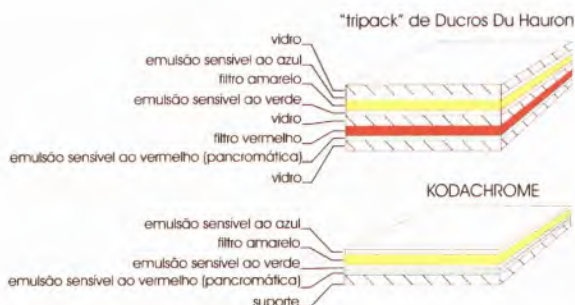


Fig. 5 – O "tripack" tal como concebido por Ducros Du Hauron (a) e o Kodachrome de 1935 (b). Neste último dispensa-se o filtro vermelho porque é possível produzir emulsões sensíveis ao vermelho mas insensíveis ao verde. O filtro amarelo, porém, é sempre necessário porque todas as emulsões são sensíveis 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 fotões 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	Cromogéneo intrínseco	Agfa CT 18 Ektachrome X Fuji R Ansochrome Orwo UT 18
	Cromogéneo extrínseco	Kodachrome
	Difusão de corante	Polacolor Polaroid SX-70 Kodak PR-10
	Branqueamento de corante	Cibachrome
Negativo-positivo	Cromogéneo intrínseco	Agfacolor 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

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

PROCESSO CROMOGÉNEO INTRÍNSECO PARA NEGATIVO-POSITIVO

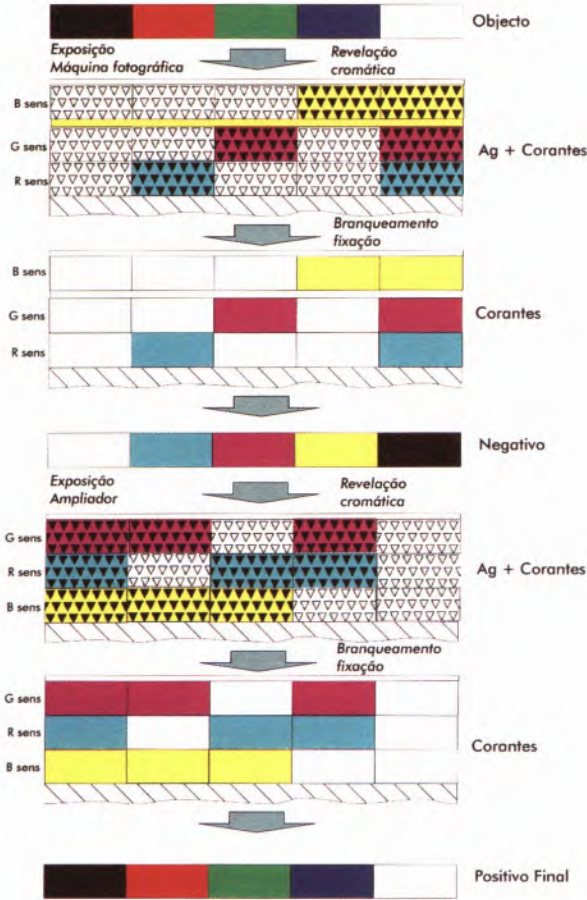
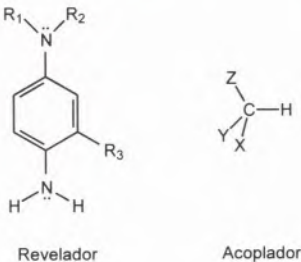


Fig. 6 – Descrição do processo cromogéneo intrínseco na sua versão negativo-positivo. A película negativa é idêntica ao “tripack” descrito, o positivo é diferente porque podem ser colocadas camadas com sensibilidades tais que o filtro amarelo seja dispensado.

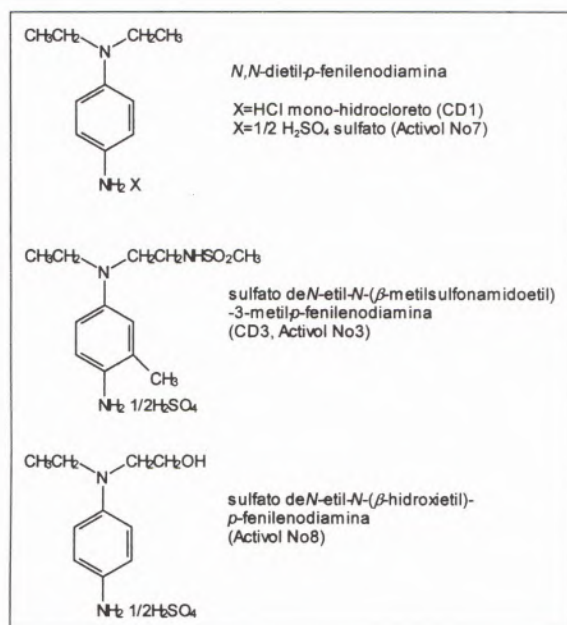


p-fenilenodiamina e o *acoplador cromático* um metileno ou metino substituído (X pode ser H).

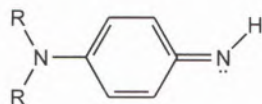
No revelador, R₁ é em geral um radical etilo, R₂ é variável e dele depende em grande parte a maior ou menor solubilidade em solventes aquosos ou orgânicos, e a sua natureza também afecta o potencial de redução, o grupo R₃ é um H ou metilo. No caso de R₃ ser metilo o potencial de redução da amina diminui, 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”.

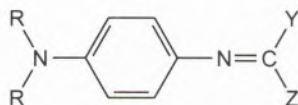
TABELA 3 – Exemplos de agentes reveladores cromogéneos



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

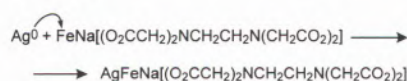
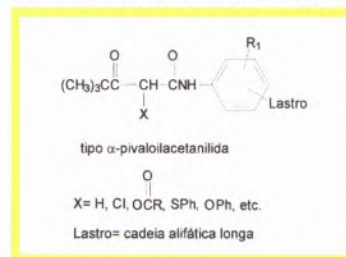


TABELA 4 – Exemplos de acopladores cromáticos

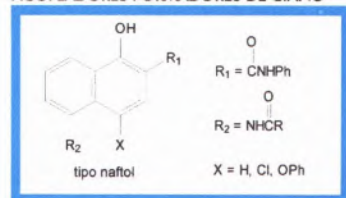
ACOPLADORES FORMADORES DE AMARELO



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.

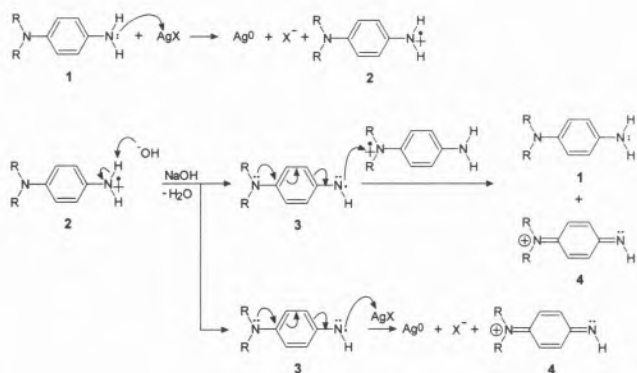
Estando entendido o objectivo dos passos fundamentais podemos-nos dedicar à compreensão do pormenor químico daqueles que conduzem à formação dos corantes a partir da imagem latente.

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.

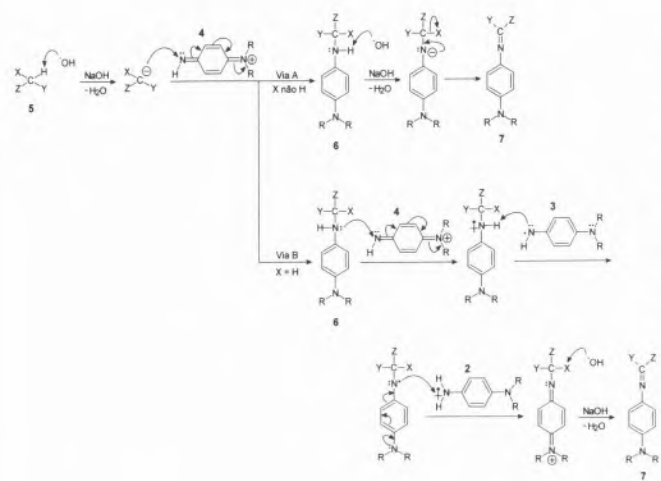
Esquema 1



No Esquema 2 apresentam-se os passos reaccionais que conduzem à formação do corante 7 a partir do ião 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 um 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 iões quinonadiimina 4, logo, quatro iões 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 reproduzíveis 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.

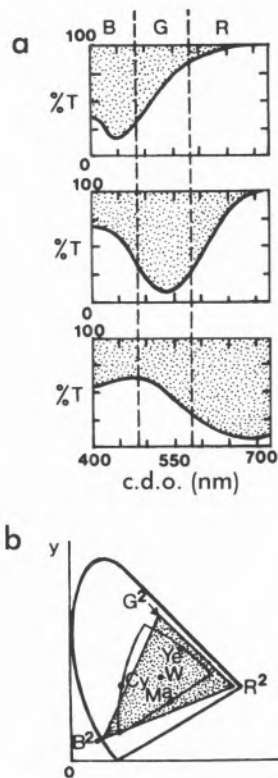


Fig. 7 – Espectros de transmitância (a) e diagrama CIE (b) das cores obtidas com um conjunto de corantes subtractivos fotográficos característicos.

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 doce 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.

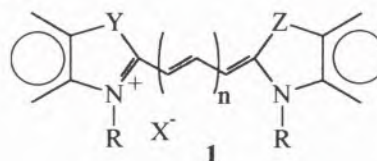
Esta classe de corantes absorve numa gama muito larga do espectro electromagnético desde os 340 nm a 1400 nm, isto é desde o ultravioleta até ao infravermelho, passando por todas as cores imagináveis da região do visível. No entanto, a sua maior aplicação está ligada à fotografia a cores, não por serem 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 hetero-Cope 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 $Y\neq Z = \text{NR}, \text{O}, \text{S}, -\text{CH}=\text{CH}-, \text{C}(\text{CH}_3)_2, \dots$
 $X^- = \text{To}^-, \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{ClO}_4^-, \dots$

$n = 0$ cianinas ou metinocianinas
 $n = 1$ carbocianinas ou trimetinocianinas
 $n = 2$ dicarbocianinas ou pentametincianinas

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 infundável 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:

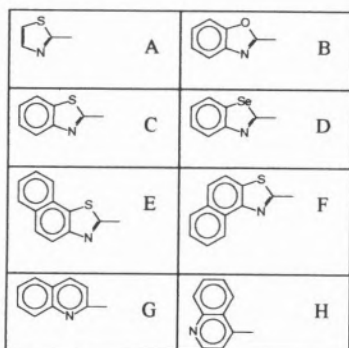
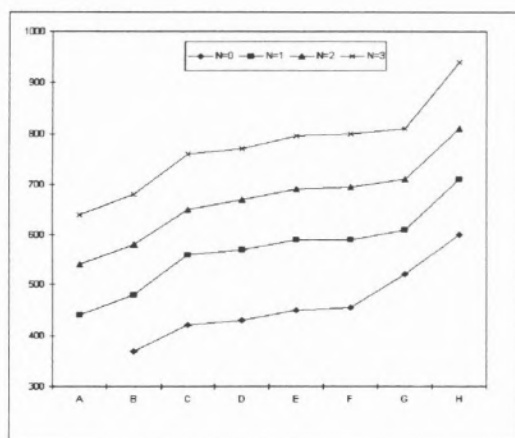


Fig. 1 – Máximo de absorção de cianinas.

– apresentam absorvidades molares máximas, ϵ_{max} , muito elevadas desde 30.000 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹, para monometinocianinas, a 250.000 dm³ mol⁻¹ 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 (~ 80 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.

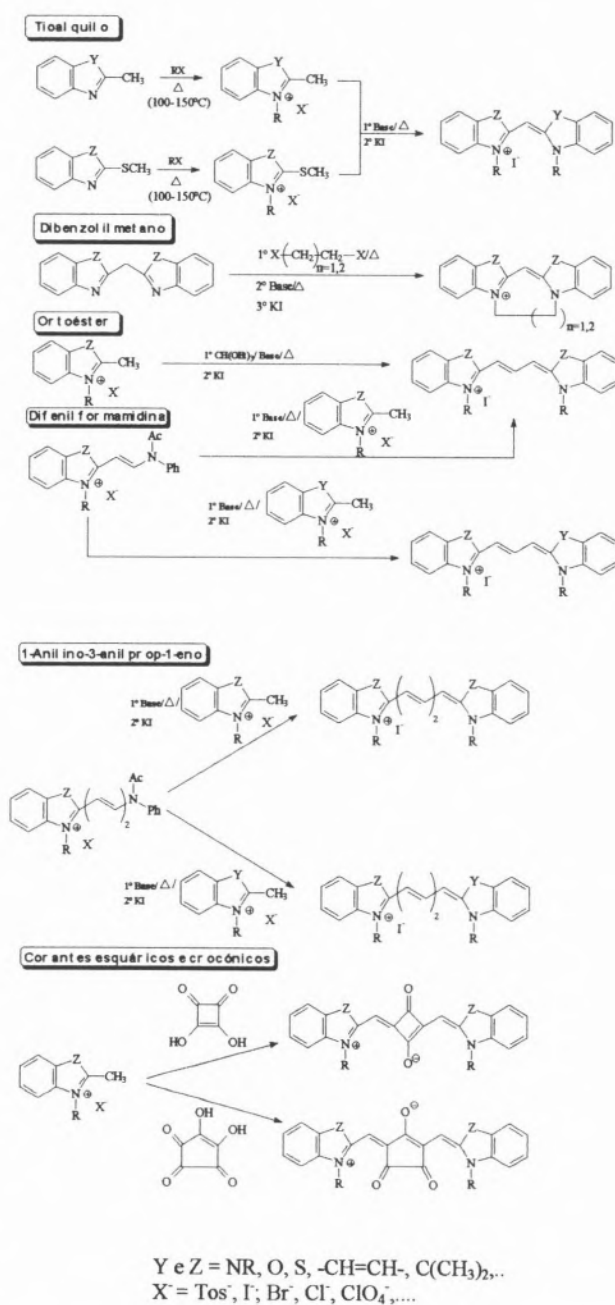


Fig.2 – Métodos de síntese de cianinas mais representativas

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 hipso-cromico, 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).

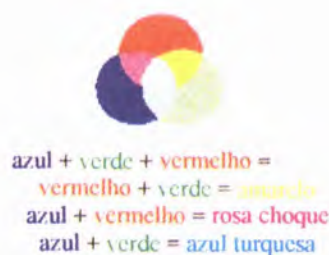


Fig. 3 – Cores primárias aditivas.

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):

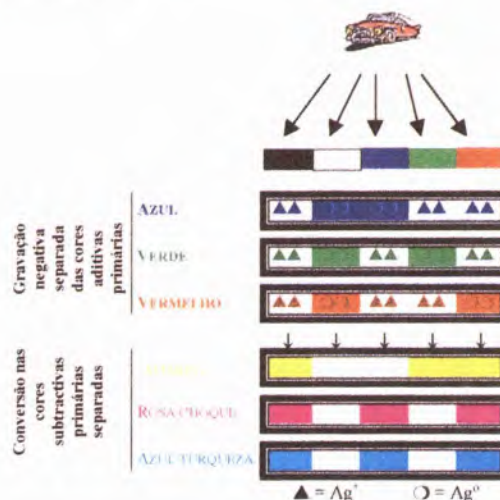


Fig. 5 – Esquema geral do processo de gravação moderna de imagem.

– 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).

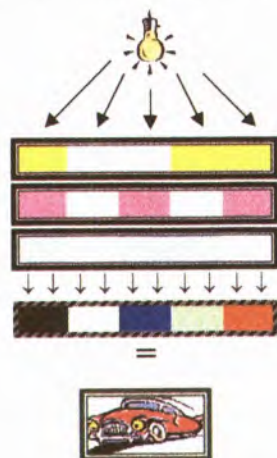


Fig. 6 – Processo de impressão.

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

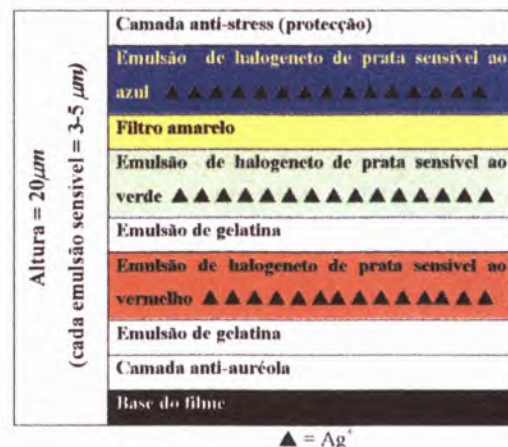


Fig. 7 – Esquema geral de uma película fotográfica.

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.



Luís Herculano Melo de Carvalho nasceu em Lisboa em 1958. Concluiu a Licenciatura em Química (ramo científico, Q. Orgânica/Bioquímica) da Faculdade de Ciências de Lisboa em 1981 e doutorou-se em Química na UTAD, em 1991, onde é professor associado.

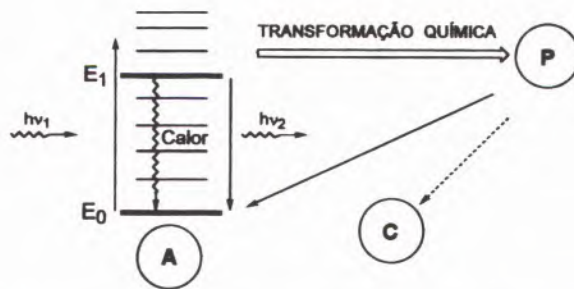


Fig. 1 – Representação dos acontecimentos que podem ocorrer após a excitação de uma molécula ($h\nu_1$ = luz incidente; $h\nu_2$ = luz emitida).

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.

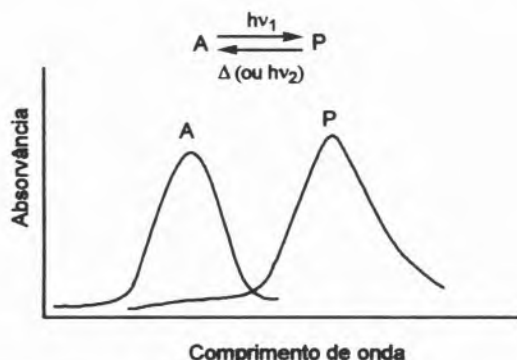


Fig. 2 – Representação esquemática de uma transformação fotocromica.

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 radiculares 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.

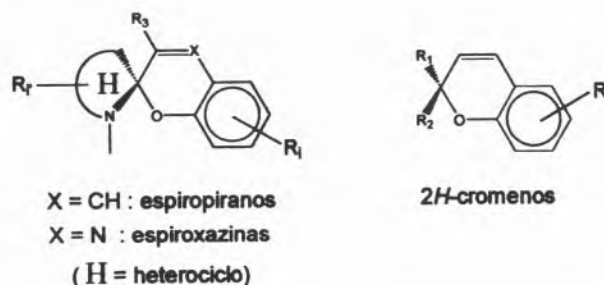
- *Constante cinética de descoloração térmica* (k_Δ): reflecte a estabilidade térmica da forma colorida e, além disso, permite estimar o número de intervenientes nessa forma. O número de constantes que se podem obter da curva de descoloração é, teoricamente, proporcional ao número de espécies intervenientes.

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

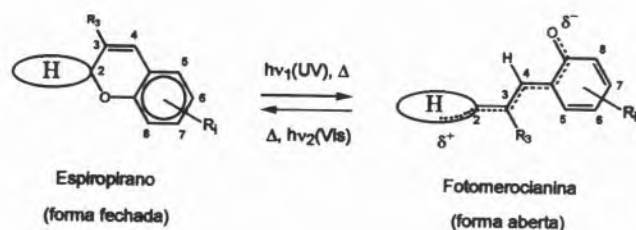
A determinação destes parâmetros não é simples porque, em muitos casos, os fotoisómeros são demasiado lábeis para serem isolados quimicamente. A variação espectral obtida por irradiação pode ser devida quer a um rendimento quântico elevado com um coeficiente de extinção molar do fotoisómero baixo quer 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 2H-cromenos:

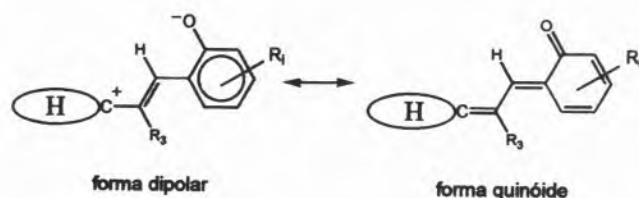


Estas moléculas apresentam em comum a característica de terem duas partes em planos ortogonais, por estarem ligadas por um átomo com uma hibridação sp^3 . A irradiação provoca a quebra da ligação C—O da parte pirânica, dando origem a uma “forma aberta”, quase planar. Esta forma possibilita a extensão 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 interacções 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 dielétrica, 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 fotoeitos. 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 estadias nas Universidades de Warwick (Inglaterra), Tel-Aviv (Israel) e Ife (Nigéria). Trabalhou na Universidade de Coimbra entre 1973 e 1976 e desde 1983, onde actualmente 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 vazio ($2,998 \times 10^8$ 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 devem-se 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 α 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 ϵ 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

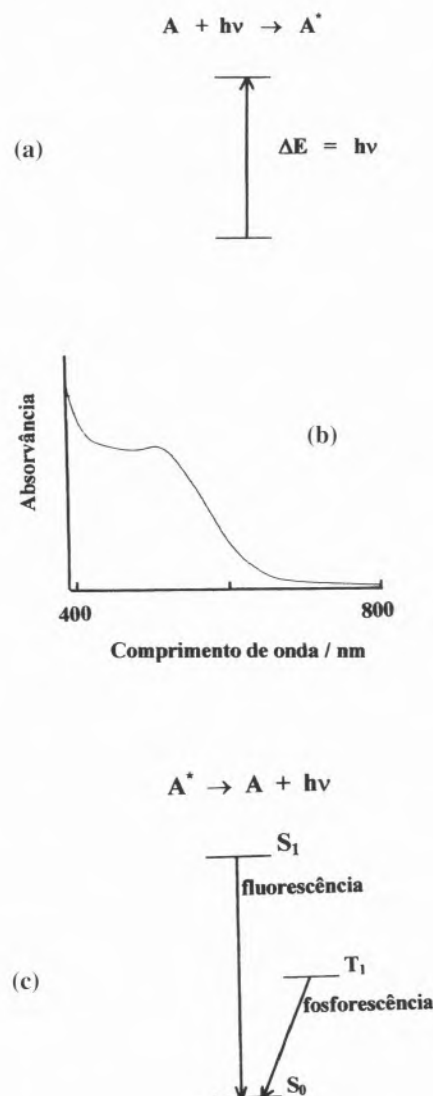


Fig. 1 – (a) O mecanismo de absorção de luz; (b) o espectro de absorção de um vinho tinto português (zona de Bairrada); (c) o mecanismo de emissão de luz.

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.

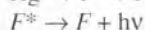
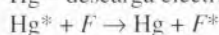
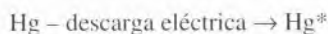
TABELA 2 - Valores Típicos de Coeficientes de Extinção de Corantes e Pigmentos

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 obvio 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 da 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 caroténias, 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 difusivas 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

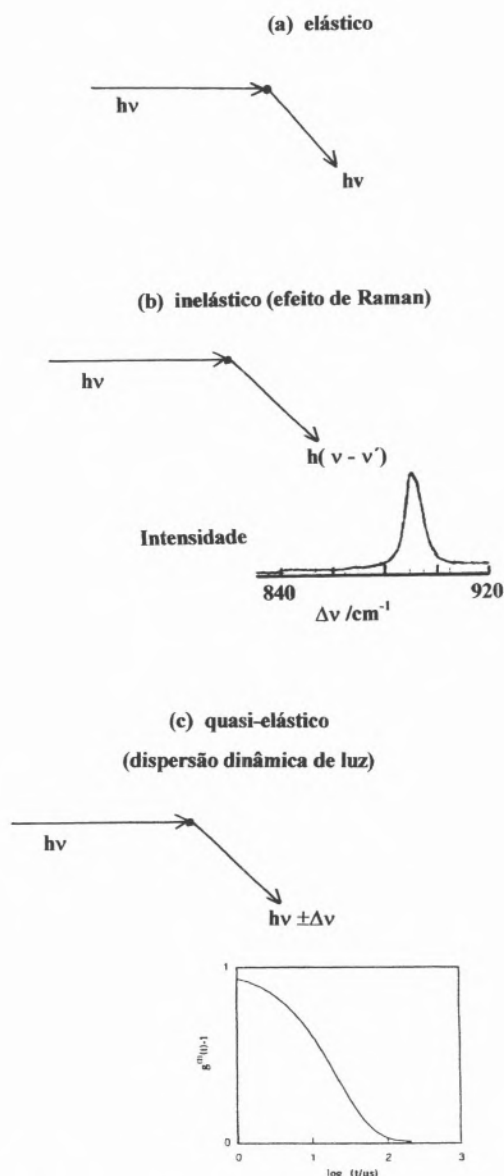


Fig. 2 – (a) Dispersão elástica de luz; (b) dispersão inelástica de luz, indicando uma parte do espectro de Raman de decanoato de chumbo (II); (c) dispersão quasi-elástica de luz com função de correlação em tempo de um polímero rígido em solução observada por DLS.

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:

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

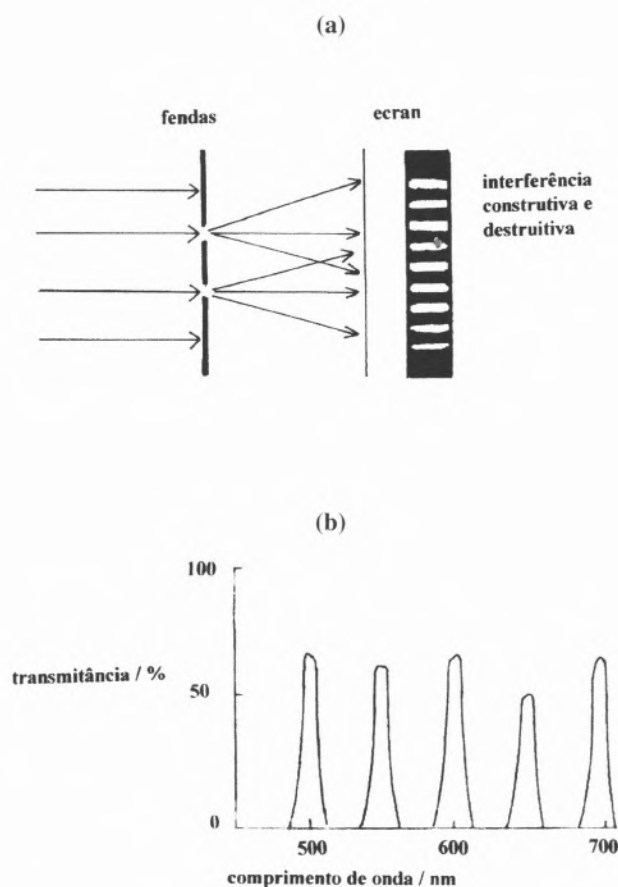


Fig. 3 – (a) A experiência de duas fendas de Young;; (b) espectros de transmitância de filtros de interferência.

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 nebulado que a luz dispersa é branca, embora a dispersão da luz azul seja superior à das outras cores.

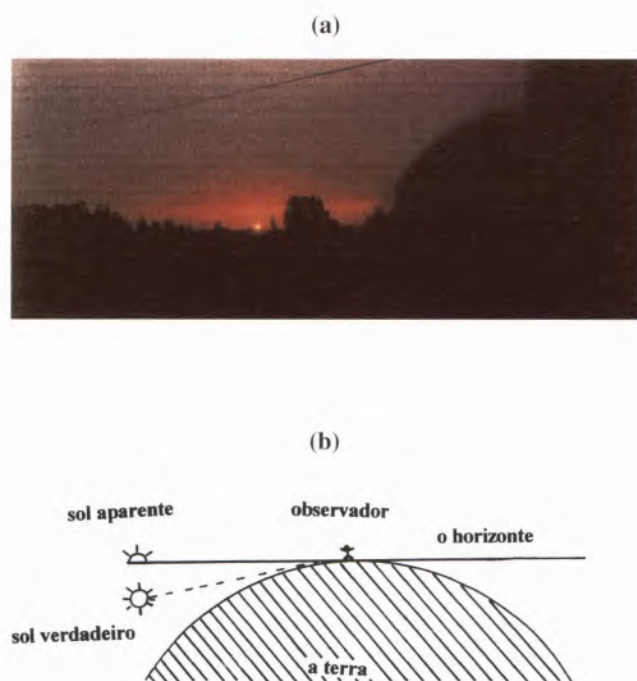


Fig. 4 – (a) O pôr-do-sol perto de Coimbra; (b) as posições do Sol e da imagem do Sol no pôr-do-sol.

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 fotónica molecular ligados aos nossos trabalhos de investigação.

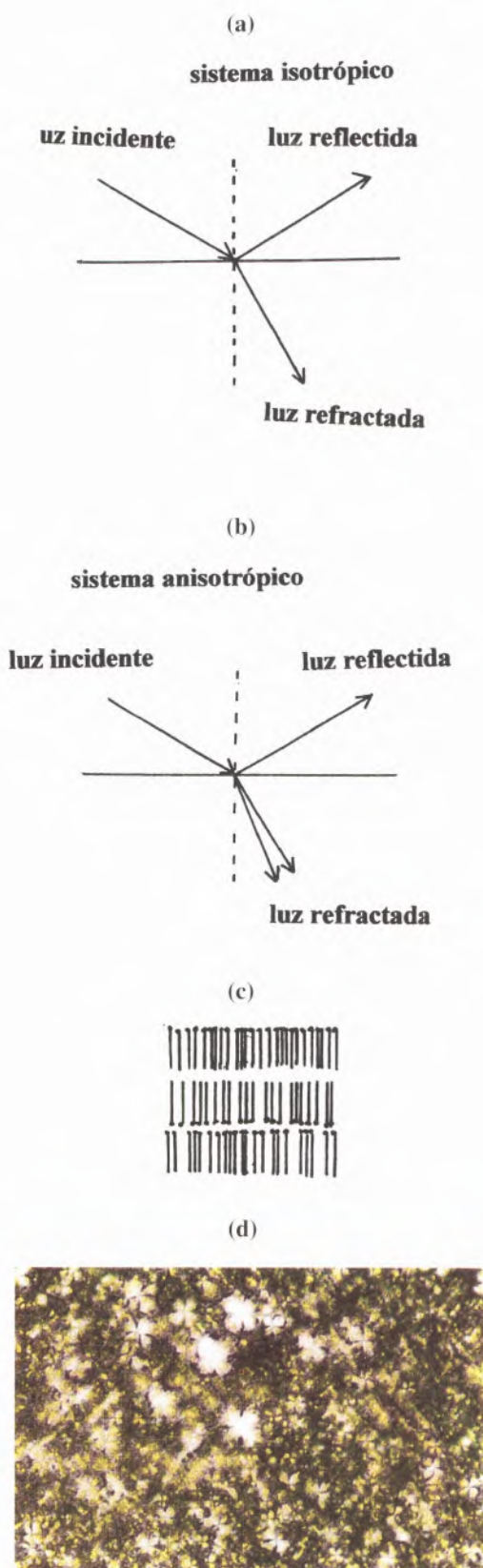


Fig. 5 – (a) Reflexão e refração de luz por sistemas isotrópicos e anisotrópicos; (b) estrutura de um cristal líquido esméctico; (c) textura observada entre polarizadores cruzados da fase L_α de cristais líquidos de AOT/água.

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 Sóluto numa matriz amorfa

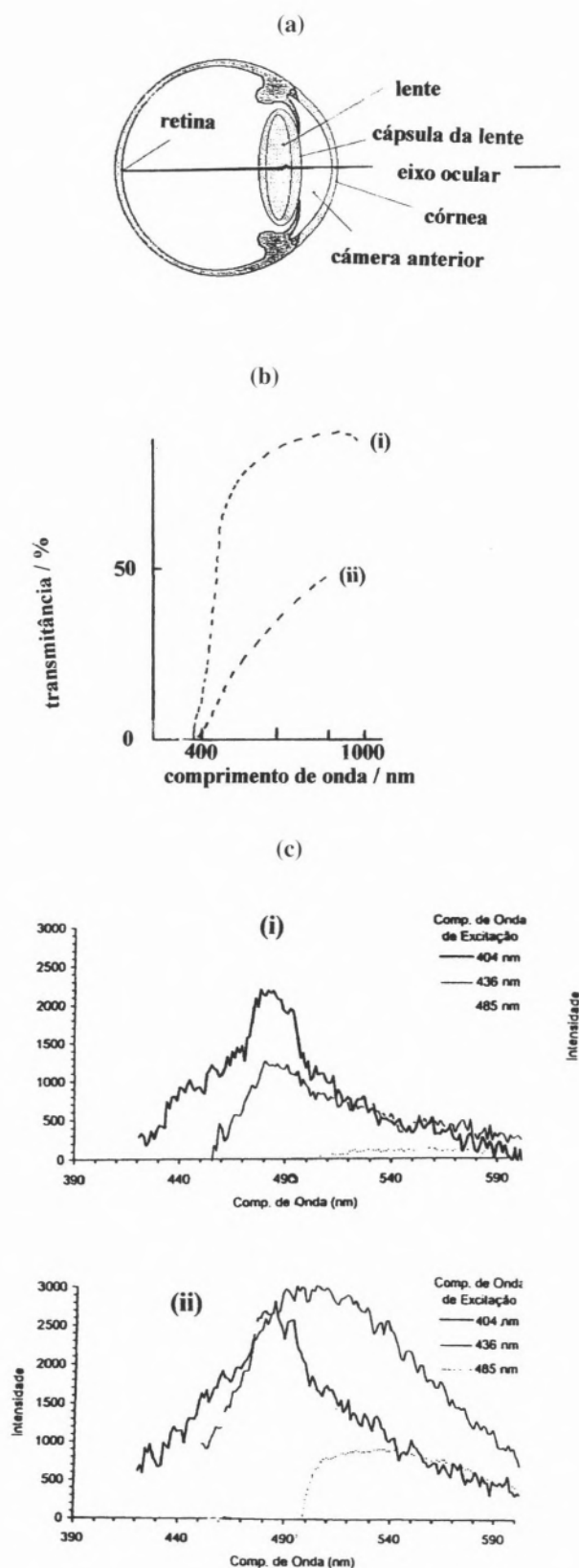


Fig. 6 – (a) Estrutura esquemática do olho humano; (b) a transmissão de luz por (i) uma lente de um indivíduo jovem com 4 $\frac{1}{2}$ anos, (ii) uma lente de uma indivíduo velho com 73 anos; (c) Espectros de fluorescência observados *in vivo* com as lentes de (i) um indivíduo dum grupo de controlo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

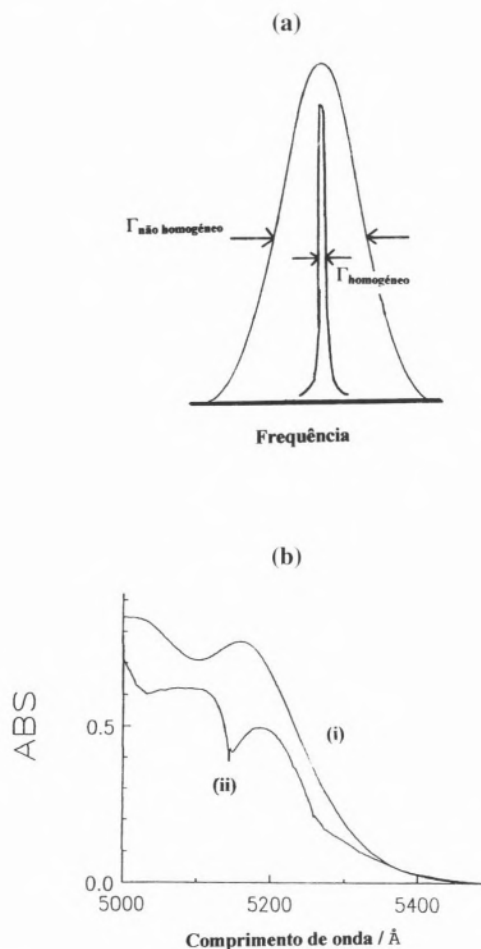


Fig. 7 – (a) Alargamento homogéneo e não-homogéneo numa banda espectral; (b) espectro de absorção de quinizarina em poli(vinilpirrolidona) a 4K (I) antes e (ii) depois de "hole burning" com um laser a 514 nm.

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 ecrãs 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-

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.

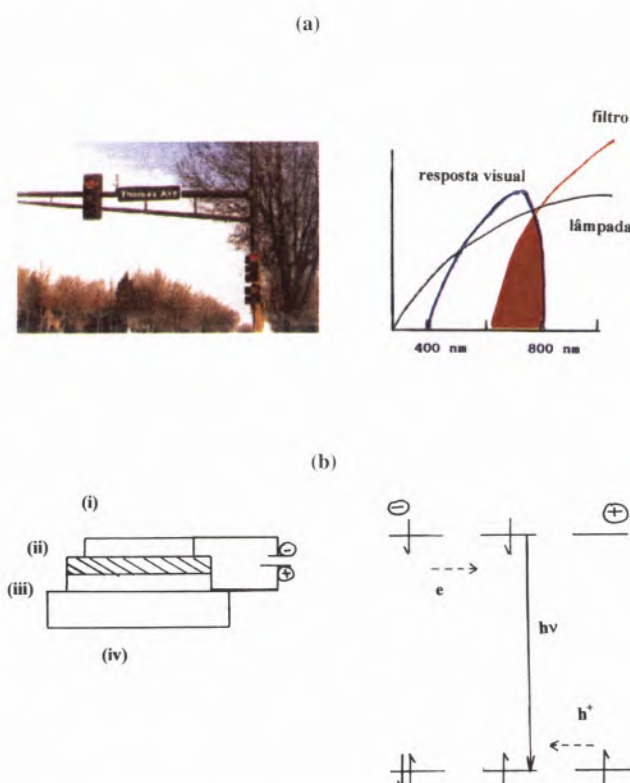


Fig. 8 – (a) O semáforo vermelho, indicando os efeitos dos espectros da lâmpada, do filtro e da resposta visual na eficiência; (b) sistema LED indicando: (i) um eléctrodo metálico (Ca, Al...); (ii) a camada electroluminescente; (iii) um eléctrodo transparente (ITO); um suporte transparente, como vidro.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

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. Niederstrasser, 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.