

Apontamentos da história do Laboratório Químico da Universidade de Coimbra.

A evolução da espectroscopia

M. ERMELINDA S. EUSÉBIO, M. LUÍSA P. LEITÃO, J. SIMÕES REDINHA*

Razões para a escolha do tema

Integrada no programa do XIX Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, que teve lugar em Coimbra de 15 a 17 de Abril de 2004, realizou-se uma exposição sobre aspectos da vida do Departamento de Química da Universidade de Coimbra com enfoque na evolução da espectroscopia. A contemporaneidade do começo do estudo das ciências experimentais na Universidade Portuguesa, então em Coimbra, e a publicação dos primeiros resultados de investigação de Lavoisier que iriam levar ao estabelecimento das bases científicas da química, torna a história da química em Coimbra em documento que permite acompanhar a evolução desta ciência em Portugal e registar os seus passos mais significativos desde o nascimento até à actualidade.

Para a ocasião não se podia ir além de apontamentos sobre uma dada época da história, sobre o desenvolvimento de um dos ramos de especialização em que a disciplina se foi desdobrando no decorrer do século XIX ou, ainda, sobre os progressos duma técnica de investigação que tivesse tido um papel relevante ao longo dos tempos. Optámos pela terceira alternativa escolhendo a

espectroscopia como o tema principal da exposição. É um método que deu uma contribuição relevante para o avanço teórico da física e da química e que desde o seu aparecimento fez parte das técnicas mais utilizadas pela química aplicada. Por estas razões e porque a espectroscopia é hoje usada em qualquer laboratório de investigação, de controle analítico ou de ensino, é matéria que não pode deixar de prender a atenção de todos os químicos. À maneira de introdução incluíram-se na exposição alguns documentos dos laboratórios e da actividade científica dos primeiros tempos da vida da química em Portugal.

A atenção que o Departamento de Química da Universidade de Coimbra sempre prestou à espectroscopia deixou-lhe testemunhos que permitem recriar as épocas marcantes da história desta técnica e que a exposição procurou mostrar.

O nascimento da Química em Portugal

A reforma imposta à Universidade pelo Marquês de Pombal em 1772 pôs termo à crise que se instalara nesta instituição desde meados do século XVI. Quando em todas as universidades europeias

desde há muito que o método científico moderno se encontrava enraizado, em Portugal pontificava ainda a escolástica do século XII. O andar do tempo e o avanço da ciência transformaram a Universidade num organismo caduco onde reinava a indisciplina.

Às Faculdades de Teologia, Cânones, Leis e Medicina já existentes, a nova reforma veio juntar duas outras especialmente destinadas ao estudo da ciência, a Faculdade de Matemática e a Faculdade de Filosofia. As faculdades foram organizadas em disciplinas que reflectiam o panorama científico e cultural da época. Um novo método científico baseado na experiência observada e interrogada veio substituir uma dialéctica estéril apoiada na lógica Aristotélica, tendo como base os dogmas do Cristianismo. Pelo estado em que se encontrava a Universidade e a actualização que a reforma lhe imprimiu, esta foi verdadeiramente um renascer da instituição.

O curso filosófico tinha a duração de quatro anos, o último dos quais era dedicado ao estudo da química. Os estatutos dão uma definição desta ciência que está em consonância com a classificação dos conhecimentos do Século das Luzes e com uma visão Baconiana do

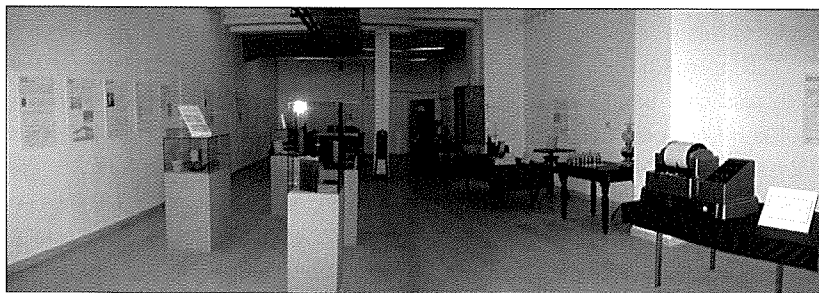


figura 1 Uma vista da exposição.

* Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3004-535 Coimbra



figura 2 Curso filosófico 1772

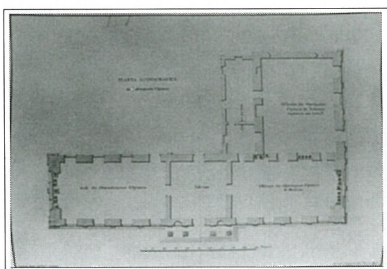


figura 3 Planta de Laboratorio Chymyco

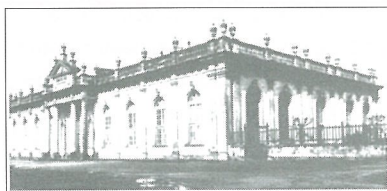
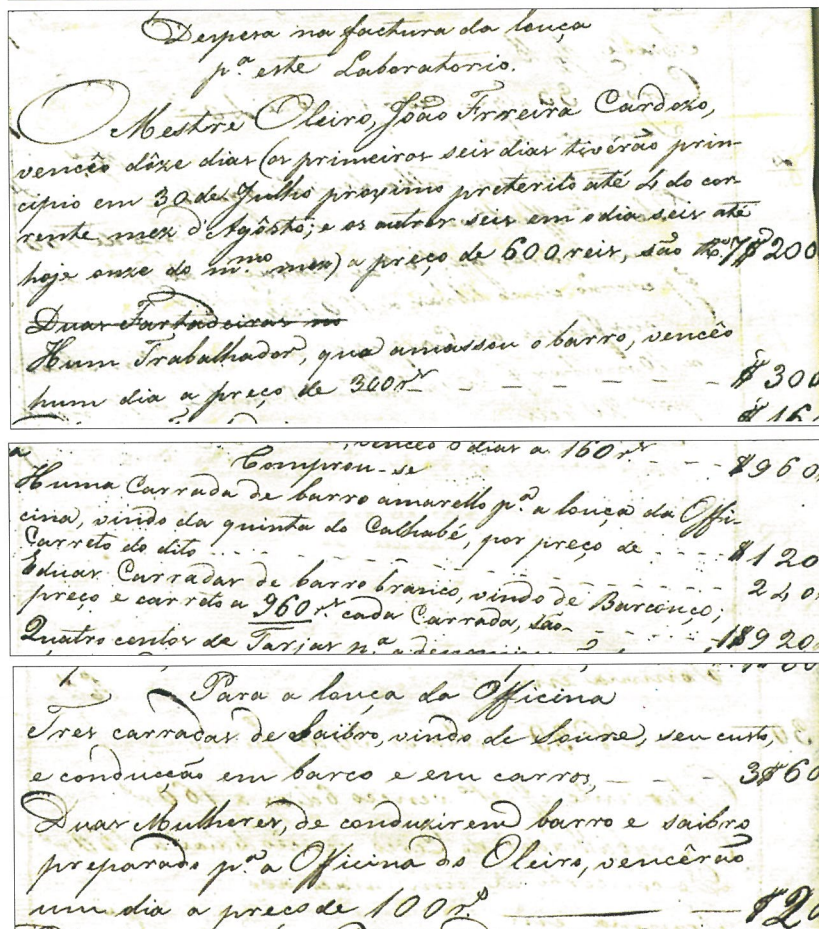


figura 4 Laboratorio Chymico

papel da ciência. “Sendo a Chymica huma parte da Fisica Pratica, que serve não somente para demonstrar por via de Experiencias particulares as Propriedades dos Corpos, mas também para produzir, pela mistura de diferentes substancias Novos compostos de grande uso nas Artes...” Com a visão, o esclarecimento e o pormenor com que planeava toda a sua obra e a determinação que punha na sua execução, o Marquês de Pombal dedicou atenção particular à criação de condições necessárias ao trabalho experimental, ou não fosse a experimentação a base do método de aquisição de conhecimentos que se pretendia implantar. Adaptaram-se alguns dos edificios às novas exigências do ensino e construíram-se outros de raiz. As obras, levadas a cabo entre 1773 e 1777, ascenderam a duzentos e doze milhões, duzentos e dezassete mil réis e exigiram o apoio dum estaleiro de cons-



figura 5 Manufatura de utensílios de laboratório em barro.



trução de significativas dimensões e a construção de uma fábrica de telha para o fornecimento da telha, tijolo e azulejos para as novas edificações. Vieram na altura para Coimbra grande número de operários e técnicos especializados. O autor da maioria dos projectos foi o engenheiro e arquitecto inglês tenente coronel Guilherme Elsdon, que residia em Lisboa há alguns anos e fora convidado pelo Marquês para director das obras da Universidade de Coimbra.

Para os trabalhos de química foi construído o Laboratorio Chymico, edificio de um único piso com uma área coberta de 12 400 m² compreendendo um amplo átrio de entrada, três salas muito espaçosas e dois gabinetes. Das três salas, uma destinava-se a demonstrações de química, outra à realização de trabalhos laboratoriais relacionados com a medicina e a terceira a trabalhos em maior escala.

Segundo carta do Marquês para o Reitor, teria servido de base à planificação do Laboratório a planta que o próprio Marquês mandara vir da corte de Viena de Áustria pelo conhecimento que tinha que “o paiz da Alemanha he aquelle em que a referida arte tem chegado ao grão de mayor perfeição”.

Com fachada de linhas neoclássicas o edificio apresenta imponência, sobriedade e beleza. O Marquês quis conferir-lhe, como aliás a todas as edificações universitárias, uma dignidade exterior, o que se estava de acordo com o valor científico e o impacto social e económico da reforma, o distinguia dos demais laboratórios europeus de química. Na verdade, naquela altura os trabalhos de química eram efectuados em instalações improvisadas e só a partir de começos do século XIX é que começaram a surgir laboratórios para o ensino e in-

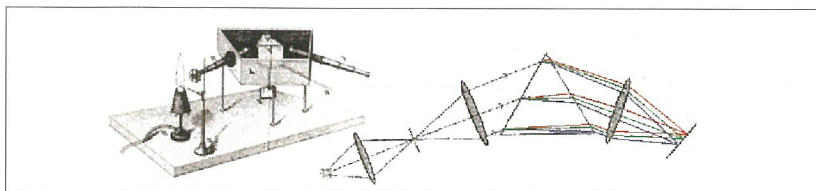


figura 6 A radiação produzida na chama do bico inventado por Bunsen entra no colimador através de uma fenda e é convertida num feixe de raios paralelos que é decomposto no prisma e o espectro resultante observado num óculo.

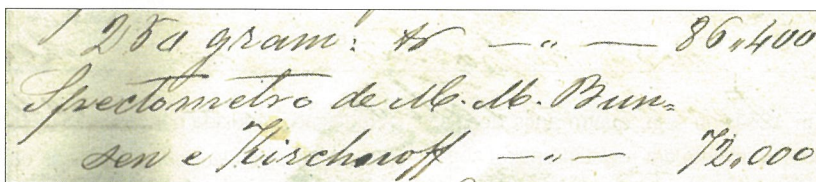


figura 7 Registo da compra de um espectroscópio a Bunsen e Kirchhoff, em Agosto de 1864.

investigação planeados de raiz. O Laboratório Químico, com as adaptações e acrescentos que foram sendo feitos, serviu de sede à química da Universidade de Coimbra desde 1775, data em que passou a ser utilizado, até 1975, ou seja, durante precisamente dois séculos.

Se o ano de 1772 ficou célebre na história portuguesa, ele ficou memorável na história universal por ter marcado o início das investigações de Lavoisier que deram origem à revolução que se operou nesta ciência. Quer dizer que a química portuguesa tem o berço nas raízes da química moderna.

Os petrechos de laboratório na fase inicial da sua actividade eram os necessários para demonstrar os fenómenos da química da época, realizar experiências relacionadas com a medicina e a farmácia e para a execução da análise de águas minerais e produtos naturais como quinas provenientes das colónias. A preparação de materiais de interesse prático como o fabrico da pólvora mereceram alguma atenção chegando-se a construir uma niteira, e desde cedo se abandonou a intenção inicial da preparação de substâncias em larga escala, como a da água forte e do sublimado, por se não terem conseguido contratos para a sua comercialização.

Decomposição de vapor de água pelo ferro ao rubro, manipulação e estudo das propriedades dos gases, papel do oxigénio na respiração, determinação da riqueza alcoólica de bebidas e da acidez de vinagre, operações de destilação e evaporação, fusão de minerais, faziam parte dos trabalhos de ensino laboratorial. O carvão era o combustível usado para aquecimento.

Não houve grandes inovações no equipamento laboratorial que vinha sendo usado, algum dele desde há longa data. O avanço que as técnicas laboratoriais haviam alcançado era suficiente para as necessidades do desenvolvimento teórico. Nem mesmo a revolução de Lavoisier se ficou a dever à invenção de novos aparelhos ou até à novidade das experiências, mas sim ao seu génio de investigador, ao planeamento e rigor de execução do trabalho que realizou.

Ajuda a formar uma imagem dos laboratórios da época a alusão ao fabrico de utensílios de laboratório em barro, no próprio estabelecimento que dispunha de um forno para cozedura e contratava ocasionalmente um mestre oleiro e ajudantes para proceder à preparação das peças pretendidas: fogões, retortas, cápsulas, cadinhos, etc.

É digno de registo neste período inicial da vida da química a publicação por Vi-

cente Coelho da Silva de Seabra e Telles, na altura estudante de graduação da Faculdade de Filosofia, mais tarde demonstrador de química e metalurgia e lente substituto desta Faculdade, do livro de texto "Elementos de Chimica". O livro consta de duas partes, a primeira, Chimica Theorica, foi escrita em 1788, um ano antes da publicação do "Traité de Chimie" e a segunda, Chimica Theorica e Practica, em 1790. O que tornou histórico este livro foi o facto de ser o primeiro livro português escrito na linguagem da nova química, numa altura em que esta experimentava fortes dificuldades em vencer o flogisto, fortemente enraizado por toda a Europa. Na verdade, se logo em 1786 Guyton de Morveau, Fourcroy e Berthollet, apoiaram a teoria do seu compatriota, tornando-se seus colaboradores e divulgadores, outrotanto não aconteceu com grande número de químicos. Figuras influentes como o inglês Kirwan e o alemão Klappert só se renderiam seis anos depois e houve alguns, como Cavendish e Priestley, que se mantiveram fiéis à teoria do flogisto até à morte, que ocorreu já no início do século XIX.

Atento à evolução da ciência, Seabra merece ser incluído nos primeiros aderentes às ideias da química moderna.

figura 8 Equipamento para obtenção de espectros de absorção molecular no ultravioleta.

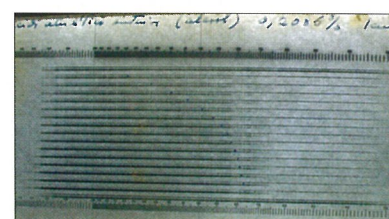
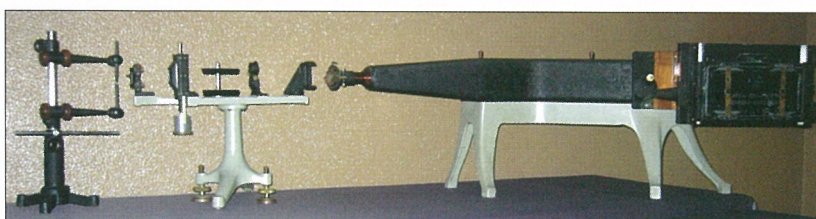
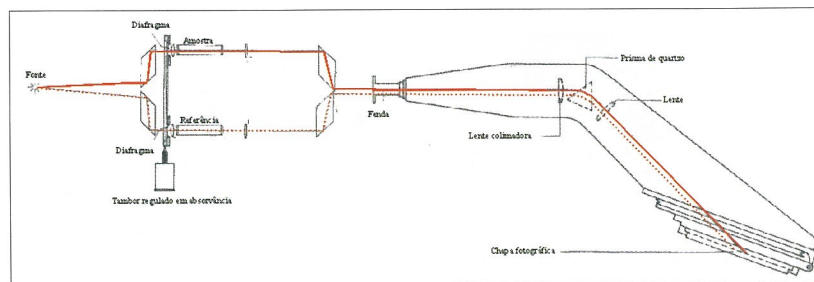


figura 9 Percurso óptico na aparelhagem Spekker-Hilger para obtenção de espectros de absorção no ultravioleta.



A invenção do primeiro espectroscópio

O primeiro trabalho da utilização de espectros como método analítico é da autoria de Robert Wilhelm Bunsen e Gustav Robert Kirchhoff. Este trabalho foi comunicado à Academia de Berlim em 1859 e publicado em 1860. Bunsen, dos poucos químicos que nos meados do século XIX se interessavam pela física, nutria paixão pelos aspectos práticos da ciência; Kirchhoff, físico, dedicava-se particularmente ao estudo da corrente eléctrica. Amigos pessoais e ambos professores na Universidade de Heidelberg, colaboraram no estudo dos espectros originados por sais quando introduzidos na chama. A motivação do primeiro era a interpretação da cor dada à chama por diversos sais, fenómeno já conhecido (Talbot e Herschel, 1826, Herschel, 1832); a do segundo era a interpretação das riscas de Fraunhofer (1814) do espectro solar. Para realização do projecto construíram o primeiro espectroscópio.

Os dois investigadores chegaram à conclusão que os elementos têm espectros característicos e que a localização no espectro da absorção da luz é exactamente a mesma da sua emissão. Com o novo espectroscópio descobriram o rubídio e o cézio. Todavia, a sua contribuição mais valiosa para a ciência foi o novo método de análise que lhe legaram.

Em 1864, ou seja, quatro anos depois do seu invento era registada pelo Laboratório Químico a aquisição de um espectroscópio de Bunsen e Kirchhoff. Com ele se iniciava o estudo da espectroscopia, uma das técnicas que maior atenção recebeu da Química de Coimbra e que teve um papel importante na sua actividade científica.

Espectrofotometria de absorção molecular nas regiões ultravioleta e visível. Espectrógrafo de registo fotográfico

Em 1935 foi instalado no Laboratório Químico da Universidade de Coimbra um gabinete de espectrofotometria equipado com os seguintes instrumentos: i) espectrógrafo de prisma de quartzo de dispersão média e registo fotográfico para estudos no ultravioleta, Adam Hilger E316, ii) fotómetro Spekker, iii) espectrógrafo para estudos na região visível, Hilger-Nutting, iv) microfotómetro fotoeléctrico.

Este equipamento tornava possível a obtenção de espectros de absorção molecular na região visível e ultravioleta, dados que já na altura mostravam grande potencialidade na identificação e na determinação da estrutura de compostos.

O esquema da figura 9 ilustra o método de obtenção dum espectro de absorção no ultravioleta:

A radiação produzida por descarga eléctrica entre dois eléctrodos metálicos ou proveniente de uma lâmpada de hidrogénio originava no fotómetro dois feixes de igual potência luminosa, um atravessava a amostra e o outro o solvente ou o branco. A radiação transmitida era colimada e dava entrada no espectrógrafo originando dois espectros adjacentes, um da amostra e o outro do solvente, os quais eram registados numa película montada em celulóide ou em chapa de vidro. A potência do feixe que atravessava o solvente podia ser controlada por meio de um diafragma comandado por um tambor regulado em unidades de absorbância. O espectro de absorção era obtido a partir de uma série de espectros duplos, com diferentes valores de potência do feixe que passava pelo solvente, sendo a absorbância e o comprimento de onda dados pela linha que no solvente e na amostra tem igual intensidade. Uma comparação mais rigorosa de densidade de enegrecimento das linhas implicava o uso do microfotómetro.

Os espectros de absorção na região do visível eram obtidos de maneira semelhante, utilizando o espectrógrafo Hilger-Nutting de prisma de vidro.

figura 10 Equipamento para obtenção de espectros de emissão atómica em ultravioleta.



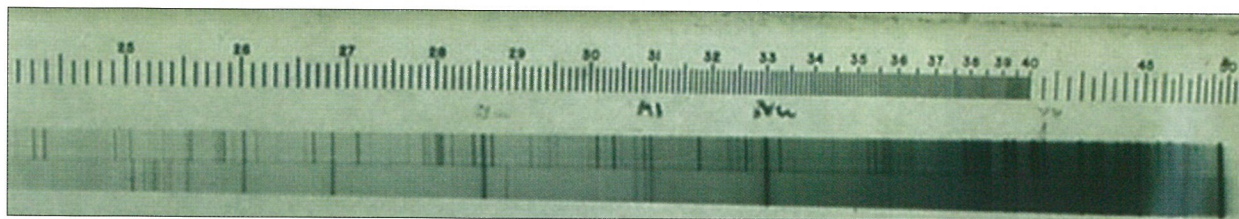


figura 11 Espectro do resíduo de uma água e de padrões em matriz de dióxido de estanho.

Espectrografia de emissão por excitação em arco eléctrico

O espectrógrafo de absorção molecular era também usado para obtenção de espectros de emissão atômica, bastando para tanto, substituir o fotómetro por um arco eléctrico que servia de fonte de excitação.

A amostra era colocada numa cavidade de alguns milímetros de profundidade, aberta na extremidade do eléctrodo inferior. Como eléctrodos usavam-se frequentemente varas de grafite. Estabelecido o arco eléctrico, a temperatura era suficiente para produzir a vaporização e dissociação de praticamente todos os compostos inorgânicos e a excitação dos átomos da maioria dos elementos. A radiação emitida era focada sobre a fenda do espectrógrafo, originando o espectro que era gravado na chapa fotográfica.

O método podia ser utilizado para a identificação de metais em materiais sólidos, o que era feito com base no comprimento de onda das riscas de emissão. A quantificação tinha como base a medida da intensidade das riscas por meio de um densitómetro. O limite de detecção situava-se entre 0,1 e 0,0001%, dependendo da natureza do elemento. A precisão da quantificação era fraca, em virtude do registo do es-

pectro ser feito em película fotográfica, devendo o método ser considerado como muito sensível e apenas semi-quantitativo.

Além das universidades, esta técnica foi muito utilizada no controle analítico em laboratórios ligados às indústrias metálgica, cerâmica, extracção mineira, entre outras. A procura que teve levou várias firmas a construir espectrógrafos de dispersão óptica elevada, exclusivamente destinados à análise por excitação em arco de corrente contínua ou alternada, cuja produção se manteve até ao aparecimento da absorção atômica.

Absorção molecular no ultravioleta. Espectrofotómetro de detecção fotoelétrica

A construção de espectrofotómetros de operação mais simples e que dessem resultados mais rigorosos sob o ponto de vista quantitativo era uma necessidade que se fazia sentir. A determinação de compostos para os quais a radiação produzida pelo arco eléctrico não era aconselhável, como é o caso de vitaminas, constituía por altura de 1940 um problema que pressionava as firmas a desenvolver esforços nesse sentido. Iria ser a National Technical Laboratories, mais tarde Beckman Instruments Co, a ganhar a corrida.

Arnold O. Beckman era professor de química num instituto tecnológico da Califórnia e em 1935 abandonou o ensino para se dedicar à concepção de aparelhagem científica e à sua comercialização. Após o êxito que teve com o lançamento de famoso medidor de pH Beckman G, iniciou o fabrico de espectrofotómetros e em 21 de Julho de 1941 apresentava na Ninth Summer Conference on Spectroscopy, no Massachusetts Institute of Technology, o modelo DU que ia marcar uma era na história da espectroscopia. Nesse mesmo ano H. Cary e A. O. Beckman publicaram em J. Opt. Soc. Am. um artigo sobre o aparelho: "A quartz photoelectric spectrophotometer". Este modelo só deixou de ser fabricado em 1975 e durante os trinta e cinco anos de produção a firma vendeu 35000 instrumentos destinados a uma grande diversidade de laboratórios de química, de bioquímica e de controle laboratorial. A ele se ficaram a dever grandes avanços em bioquímica.

O espectrofotómetro Beckman era um instrumento de feixe único, com prisma de quartzo e montagem óptica do tipo Littrow. A detecção de radiação era feita por um fototubo e posteriormente por um fotomultiplicador. Como fontes de radiação usava uma lâmpada de incandescência de filamento de tungsténio para a região visível e para o ultravioleta

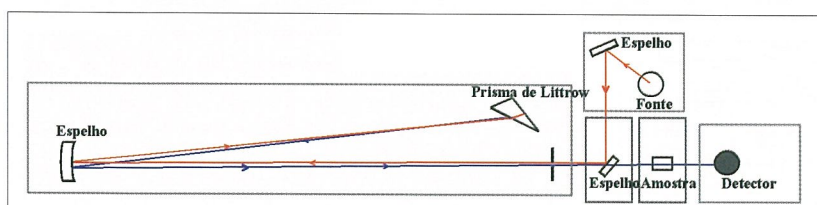


figura 12 Espectrofotómetro Beckman DU.

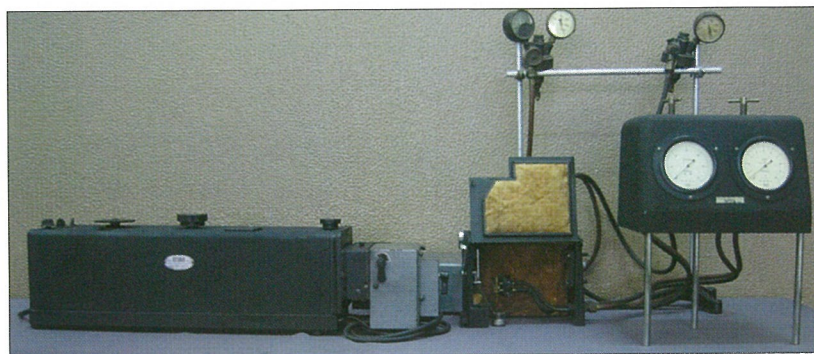
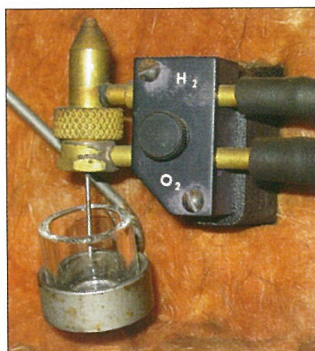


figura 14 Espectrofotómetro Beckman DU com acessório de chama.

uma lâmpada de descarga em hidrogénio que fora aperfeiçoada pela firma. As leituras eram feitas ponto a ponto e o espectro traçado manualmente em gráfico.

Os componentes ópticos e eléctricos estavam instalados na mesma caixa e a concepção modular dada ao aparelho tornava simples a substituição da fonte luminosa e o acoplamento dos vários acessórios que foram sendo fabricados no decurso das décadas de 40 e 50.

Nos finais da década de 1940 o equipamento de espectroscopia do Laboratório Químico foi modernizado com a aquisição de um espectrofotómetro DU seguida de acessórios de reflectância difusa, fluorescência total, fluorescência espectral e emissão em chama, à medida que foram sendo lançados no mercado. Este equipamento foi muito utilizado pelos diferentes grupos de investigação e teve um papel importante na actividade científica do Laboratório.

Emissão atómica.

Espectrofotómetro DU com acessório de chama

A firma Beckman fabricou em 1951 um dispositivo de obtenção de espectros de

emissão adaptado ao espectrofotómetro DU.

O queimador fabricado pela Beckman constava de duas câmaras concêntricas, uma para a condução de oxigénio e a outra para a de hidrogénio; no eixo destas câmaras ficava o tubo para a condução do líquido. Os dois gases sob pressão e o líquido a examinar, aspirado numa pequena cuvete e disperso em nevoeiro, eram misturados na chama que funcionava em regime turbulento emitindo um intenso silvo agudo. A temperatura da chama, da ordem de grandeza de 2000°C, só permitia excitar um número relativamente pequeno de metais. Todavia, era um método analítico rápido e com elevada sensibilidade para elementos que eram dificilmente determináveis pelos métodos clássicos, como era o caso do sódio e do potássio.

A invenção de queimadores capazes de introduzir na chama quantidades de solução bem definidas por regulação da pressão dos gases esteve na base do avanço desta técnica.

O equipamento de emissão atómica usado no Laboratório Químico em investigação e trabalhos analíticos era o Beckman DU com acessório de chama. Nos

laboratórios de ensino utilizava-se um fotómetro de chama alimentado por gás butano e ar comprimido, com detecção fotoelétrica e selecção de região espectral por intermédio de filtros, que era usado principalmente para determinação de sódio, potássio e cálcio.

Espectrofotometria de absorção molecular. Espectrofotómetros de registo contínuo

O passo mais importante da espectrofotometria de absorção molecular por transição electrónica a seguir à época do Beckman DU foi dado na direcção do fabrico de instrumentos de registo automático. Na verdade, um espectro traçado com a recolha de leituras ponto a ponto levava várias horas de trabalho intenso. Um dos primeiros espectrofotómetros de registo contínuo de espectro que apareceram no mercado foi o Cary modelo 14. Howard Cary pertenceu ao grupo Beckman onde tinha sido responsável pelo projecto que levou ao fabrico do DU. Abandonou esta firma para criar a Applied Physics Corporation que, posteriormente, passou a chamar-se Varian, tendo lançado em 1954 o espectrofotómetro Cary 14.

figura 15 Modelo primitivo do espectrofotómetro Cary 14.

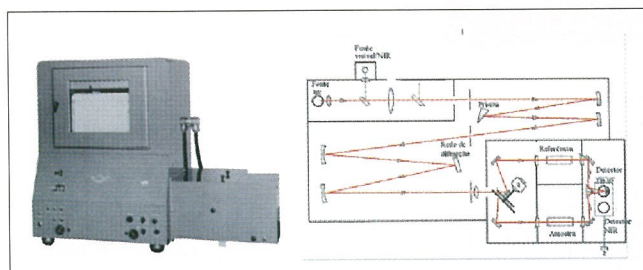


figura 16 Espectrofotómetro Cary 14 após a actualização.



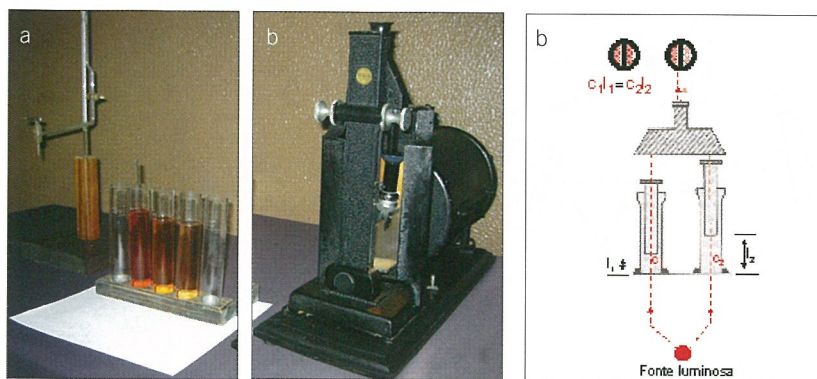


figura 17 Instrumentos de comparação colorimétrica: a) Provetas de Nessler; b) Colorímetro de Duboscq.

O Cary 14 é um aparelho de feixe duplo, com dois monocromadores e apresenta características que o tornaram uma referência no desenvolvimento da espectroscopia. Além do registo contínuo do espectro, largura de banda estreita, a região espectral fora alargada no ultravioleta e estendida até ao infravermelho próximo. Foi o espectrofotómetro com maior sucesso no estudo da absorção no infravermelho próximo, tornando possível a recolha de informações úteis sob o ponto de vista analítico através de harmónicos e bandas de combinação de bandas vibracionais fundamentais para a água e muitos compostos orgânicos.

A atenção dedicada pelo Laboratório Químico à evolução da espectrofotometria, levou à aquisição de um espectrofotómetro Cary 14 no início da década de 1960.

A evolução dos espectrofotómetros foi acompanhando os avanços da tecnologia. No que respeita à óptica é de assinalar a utilização das redes holográficas de difracção; no tocante à electrónica, as válvulas foram substituídas por transistores cada vez de menores dimensões, seguindo a previsão de Moore, em 1965. A dimensão dos instrumentos foi

sendo cada vez mais reduzida e as suas potencialidades de funcionamento foram aumentando. Os sinais analógicos foram convertidos em digitais e o registo em papel desapareceu.

O avanço da tecnologia dos computadores, cada vez de menores dimensões, com maior eficiência e preço mais baixo, levaram à sua introdução no controle das funções básicas do espectrofotómetro. Estes avanços, que tornaram possível a obtenção dum espectro em menos de um minuto, verificaram-se mais na electrónica e não no percurso óptico. É testemunho disto a reconversão do Cary 14 feita pela firma americana OLIS, inc. Aproveitando a excelência da parte óptica a firma encarrega-se da actualização da parte electrónica. Esta actualização foi recentemente efectuada no espectrofotómetro adquirido pelo Laboratório Químico.

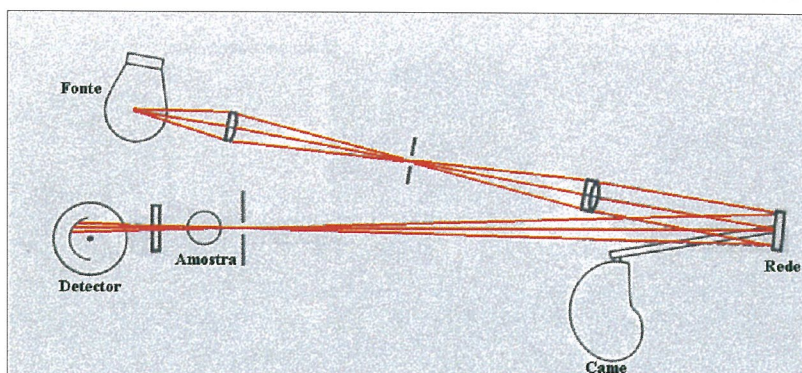
Contribuição para a vulgarização da espectrofotometria de absorção. O aparecimento do Spectronic 20

A determinação por comparação da intensidade de cor da amostra e de padrões é um método analítico que re-

monta a meados do século XIX com o uso de provetas de Nessler e de Hehner. Além do uso de provetas de vidro, a comparação visual era feita em colorímetros, dentre os quais ficou registado na história o colorímetro de Duboscq (1870), no qual a igualdade de intensidade de cor da solução e do padrão era feita fazendo variar a espessura das soluções. No início do século XIX a determinação de pH, que já na altura se revestia de grande importância para a interpretação de reacções bioquímicas e da actividade enzimática, era efectuada por comparação da cor dada pelas soluções a indicadores com a de soluções padrão.

Mais recentemente a colorimetria adquiriu grande popularidade com a descoberta de complexantes que originam com os iões a determinar compostos corados. Os instrumentos usados passaram a ser colorímetros de detecção fotoelétrica e depois espectrofotómetros. Os primeiros não tinham selectividade satisfatória para em muitos sistemas discriminar a cor da amostra da de interferentes a não ser através de uma colecção dispendiosa de filtros e os segundos eram instrumentos dispendiosos. É neste contexto que surgiu o Spectronic 20.

figura 18 Espectrofotómetro Spectronic 20.



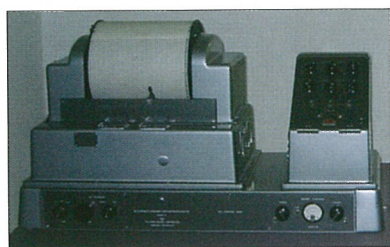


figura 19 Espectrofotômetro de infravermelho Perkin-Elmer 21.

O Spectronic 20 era um espectrofotômetro fabricado pela Bausch and Lomb para a região do visível, que apareceu no mercado em 1954. Era um espectrofotômetro com uma largura de banda de 20 nm e de preço módico comparado aos existentes então no mercado. O seu preço acessível deu-lhe grande divulgação nos laboratórios de ensino, de controle analítico de química, de bioquímica, de impacto ambiental e pôs termo ao fabrico de colorímetros.

Espectrofotometria de absorção no infravermelho

Estudos realizados em laboratórios universitários de física mostraram o valor da espectrofotometria na região do infravermelho na química orgânica. Por esta razão, nos finais dos anos 1930 várias firmas estavam empenhadas na construção de aparelhos de infravermelho. A eclosão da 2ª guerra mundial veio evidenciar a necessidade destes instrumentos. Em 1941 o governo britânico pedia a determinação de hidrocarbonetos presentes na gasolina usada pelo inimigo; a ocupação pelos japoneses de regiões produtoras de borracha natural levou os Estados Unidos a desenvolver a produção de borracha sintética, tornando-se necessário o controle de butadie-

no nos produtos da indústria petroquímica. A resposta a estes e naturalmente outros problemas podia ser dada convenientemente pela espectrofotometria de infravermelho. A pressão exercida pela necessidade foi sempre uma forte força impulsionadora do progresso e alguns espectrofotômetros foram sendo construídos. Todavia, a complexidade de funcionamento só era acessível a espectroscopistas treinados e não ao químico comum. O primeiro instrumento que teve grande sucesso foi o modelo 21 da Perkin-Elmer, apresentado no encontro de 1950 da Optical Society of America, em Detroit.

O Perkin-Elmer 21 era um espectrofotômetro de feixe duplo – o primeiro instrumento deste tipo – com prisma de cloreto de sódio, apresentava elevada resolução, boa reproducibilidade e era de fácil utilização. O prisma e toda a parte óptica exigiam grandes cuidados de manutenção.

A aquisição de um espectrofotômetro deste modelo pelo Laboratório Químico teve lugar no final dos anos 1950.

A competição entre firmas construtoras de espectrofotômetros no período que se segue ao aparecimento do Perkin-

Elmer 21 tinha por principal objectivo o aumento da resolução.

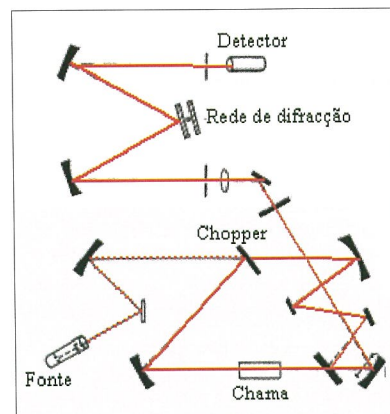
A partir de meados de 1970 verificaram-se avanços significativos na espectrofotometria de infravermelho resultantes da introdução do computador e aplicação das técnicas de transformadas de Fourier. Estas inovações permitiram a acumulação sucessiva de espectros e registo de todo o espectro em simultâneo, o que veio aumentar a sensibilidade e a potencialidade de acoplamento dos espectrofotômetros de infravermelho a outro tipo de instrumentos como cromatógrafos gás/líquido, por exemplo.

Os instrumentos dispersivos a partir do início da década de 1980 foram sendo substituídos por espectrofotômetros de transformadas de Fourier.

Espectrofotometria de absorção atômica

A emissão atômica dera uma contribuição importante para a análise inorgânica, mas o número de elementos que podiam ser determinados por esta técnica era relativamente pequeno. Era a bem dizer uma técnica complementar dos métodos convencionais de análise química. Alan Walsh descreve como em 1952 se interrogava sobre os motivos

figura 20 Espectrofotômetro de absorção atômica, modelo Perkin-Elmer 403.



que levaram ao desenvolvimento de espectrofotómetros de absorção para as moléculas e de espectrofotómetros de emissão para os átomos, e não havia ainda sido inventado um método de absorção atómica, quando este tinha vantagens sobre a emissão: a temperatura requerida é somente a necessária para a produção do vapor atómico e não depende do valor da energia de excitação do átomo; a possibilidade de evitar interferências de excitação, que se verificavam em emissão.

Como resultado de investigação independente Walsh e Alkemade publicaram em 1954 os princípios básicos do método de absorção atómica. O trabalho do primeiro autor foi enviado para Spectrochemical Analysis em 27 de Dezembro de 1954 e o do segundo em 29 de Dezembro do mesmo ano para Applied Science Research. A comercialização do

primeiro instrumento verificou-se em 1962 e veio marcar o início duma procura sem paralelo na história da química analítica. No final da década calcula-se em mais de 10000 o número de instrumentos instalados e por 1977 o número cresceu para 40000, distribuídos por uma grande diversidade de laboratórios.

São de registar os avanços da técnica devidos à invenção de vários dispositivos de atomização que vieram juntar-se ao da chama: câmara de grafite (1958 e 1968), câmara de vapor frio (1967), câmara de hidretos (1973).

O equipamento de absorção atómica adquirido pelo Laboratório Químico em 1968 foi um espectrofotómetro modelo 403 da Perkin-Elmer, idêntico ao modelo 303, o primeiro instrumento de absorção atómica comercializado.

A instrumentação nos domínios de espectroscopia incluídos na exposição foi sendo actualizada ao mesmo tempo que foi sendo adquirido equipamento de espectroscopia necessário para a actividade científica nas áreas de ressonância magnética nuclear, espectroscopia Raman e fotoquímica.

A iniciativa da realização desta exposição cabe à Comissão Organizadora do XIX Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, a quem desejamos agradecer o interesse que dedicou à sua organização. Pela ajuda que nos prestaram na preparação dos painéis, queremos expressar o nosso reconhecimento à Doutora Teresa Margarida Roseiro Maria Estronca, ao Mestre Ricardo António Esteves de Castro e à Licenciada Luciana Isabel Nabais Tomé.



Equipamento de Laboratório

Balanças - Centrifugas - Aparelhos de pH - Tituladores
Conduítmeters - Agitadores - Espectrofotómetros
Microscópios - etc.

Vidros e Plásticos de Laboratório

Distribuidores NORMAX

Material Didáctico

Ensino Secundário e Superior

Representantes exclusivos SISTEDUC - Sistemas Educativos S.A.

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