



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Fernanda do Nascimento Marques**

**A QUÍMICA DA FOTOGRAFIA NA PERSPECTIVA CTS DE**  
**ENSINO**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**Brasília – DF**

**1º/2012**



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Fernanda do Nascimento Marques**

**A QUÍMICA DA FOTOGRAFIA NA PERSPECTIVA CTS DE  
ENSINO**

Trabalho de Conclusão de Curso em Ensino de Química apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciada em Química.

**Orientador: Gerson de Souza Mól**

**1º/2012**

## ***EPÍGRAFE***

*“Fotografar é desenhar, utilizando a luz como pincel, a natureza como tinta e o filme como tela, podendo assim imortalizar aquela imagem ou momento escolhido, enquanto o mundo segue em contínua mutação. O pôr-do-sol é um momento fugaz, porém mágico, onde a luz que nos permite ver e manifestar a vida, se expõe como entidade e mostra a sua “cara”, numa linda bola de fogo, suspensa no horizonte, podendo ter várias molduras e múltiplas tonalidades. Basta querer enxergar, e quem sabe um dia finalmente ver, que tudo, inclusive nós mesmos, é fruto desta luz, e que dela viemos e para ela retornaremos.”*

Dr. Dimos Iksilara

## *AGRADECIMENTOS*

Agradeço, primeiramente, a Deus, por ter me dado a oportunidade de realizar este trabalho. Agradeço, também, a minha mãe, Sônia, a meu pai, Valdemir, e a minha família, por sempre terem se preocupado com meus estudos, me apoiando e dando a estrutura necessária para que eu conseguisse alcançar meus objetivos.

Agradeço a todos os meus professores, desde a pré-escola até a universidade, em especial aos professores Ronaldo Rodrigues e Oscar Junior, os quais acompanhei durante as disciplinas de Estágio, bem como todos os professores do Colégio Militar Dom Pedro II que contribuíram significativamente para minha formação, e também ao professor Gerson Mól, que em meio à correria em busca de um orientador foi quem “comprou” minha ideia. Muito obrigado a todos por fornecerem a base necessária para que hoje eu possa estar me tornando um de vocês e por terem estado, em sua grande maioria, sempre disponíveis para discussão, contribuindo muito no desenvolvimento do meu pensamento crítico e na abertura de minha mente para novas ideias.

Por fim, agradeço a todos os meus amigos, em especial a Brenno Peixoto, Camilla Spindler, Elise Contini, Isis Slachetka, Janaína Braga e Liliane Furtado, que sempre me deram força nos momentos de dificuldade, sempre dispostos a ajudar, compartilharam comigo muitos momentos de alegrias e tristezas, certezas e dúvidas, alívios e tensões, seja no decorrer do curso de Química, na escola ou na própria vida.

## SUMÁRIO

Introdução.....	7
Capítulo 1: Aspectos Base da Proposta de Ensino .....	11
Capítulo 2: A Química e os Processos Fotográficos .....	17
1. Uma breve introdução .....	17
2. História da fotografia.....	18
3. Sistemas sensíveis à radiação .....	34
3.1 - Processos com prata .....	35
3.2 - Processos com ferro .....	37
3.3 - Processos com cromo .....	38
3.4 - Processos com compostos diazo .....	39
4. Emulsão fotográfica.....	40
4.1 - Gelatina .....	41
5. Fabricação e propriedades de filmes, chapas e papéis.....	42
5.1 - Celulose.....	43
5.2 - Nitrato de celulose.....	44
5.3 - Diacetato de celulose.....	45
5.4 - Mistura de ésteres celulóides.....	45
5.5 - Triacetato de celulose.....	47
5.6 - Resinas sintéticas.....	47
5.6.1 - Acetato de policloreto de vinila .....	48
5.6.2 - Poliestireno.....	48
5.6.3 - Polietileno tereftalato .....	49
5.6.4 - Bisfenol-A policarbonato .....	51
6. Haleto de prata - Mecanismo de exposição e imagem latente.....	52
6.1 - A estrutura das partículas de haleto de prata.....	52
6.2 - Efeito fotoelétrico.....	55
6.3 - Fotólise .....	56
7. Corantes sensíveis para emulsões fotográficas.....	57
8. Desenvolvedores e desenvolvimento.....	69

8.1 - Agentes desenvolvedores inorgânicos .....	69
8.2 - Agentes desenvolvedores orgânicos.....	70
8.3 - Características dos principais agentes desenvolvedores .....	73
8.3.1 - Adurol (2-cloro-hidroquinona).....	73
8.3.2 - Amidol (diaminofenol).....	73
8.3.3 - Glicina ( <i>p</i> -hidroxifenilglicina) .....	73
8.3.4 - Hidroquinona ( <i>p</i> -dihidroxibenzeno).....	74
8.3.5 - Metol ( <i>p</i> -metilaminofenol).....	74
8.3.6 - Paraminofenol .....	74
8.3.7 - Fenilenodiamina .....	75
8.3.8 - Piro (pirogalol) (1,2,3-trihidroxibenzeno).....	75
8.3.9 - Pirocatequina (catechol) ( <i>o</i> -dihidroxibenzeno).....	76
8.3.10 - Fenidona (1-fenil-3-pirazolidona).....	76
9. Desenvolvimento da cor .....	76
9.1 - A química da reação entre desenvolvedores e acopladores .....	77
9.2 - Acopladores coloridos.....	80
10. Processos de <i>printing-out</i> .....	84
10.1 - Processos com prata .....	84
10.2 - Processos com ferro .....	85
10.3 - Processos com carbono .....	85
10.4 - Processos com cromo .....	86
10.5 - Processos com compostos diazo .....	88
Capítulo 3: A Experimentação no Ensino de Química.....	90
Capítulo 4: Proposta Experimental.....	93
Considerações Finais .....	100
Referências .....	102
Apêndices: Fotos da Realização da Proposta Experimental.....	104

## ***RESUMO***

Este trabalho visa a abordagem da fotografia enquanto tema gerador, motivado pela perspectiva Ciência, Tecnologia & Sociedade (CTS), em uma tentativa de desmitificar a Química enquanto ciência de difícil aprendizagem, por meio da relação entre os conceitos envolvidos em todo o processo fotográfico e o cotidiano dos alunos. Tais conceitos fazem parte de diversas áreas do conhecimento, principalmente da Química, da Física e das Artes, sendo alguns deles: soluções, sais, haletos, emulsões, reações de oxidação-redução, luz, efeito fotoelétrico. Para isto, é utilizada uma abordagem Ausubeliana de construção do conhecimento, visando a ancoragem dos novos conhecimentos aos conhecimentos prévios dos alunos. Ao final deste trabalho, será proposto um experimento contemplando um processo fotográfico de impressão, em uma abordagem CTS de ensino.

**Palavras-chaves:** Fotografia, CTS, Química.

## INTRODUÇÃO

Em se tratando da disciplina Química, é observada pelos professores da área certa dificuldade por parte dos educandos na aprendizagem dos conteúdos químicos quando estes são ensinados de maneira isolada. De acordo com discussões recorrentes nas disciplinas Estágio em Ensino de Química 1 e Estágio em Ensino de Química 2, ofertadas pela Universidade de Brasília, fruto das participações de alunos e professores no decorrer das mesmas, um ensino que não remete a algo que faça parte do conhecimento prévio do aluno não favorece a aprendizagem. Diante desta questão, este trabalho propõe uma abordagem de ensino de Química interdisciplinar, contemplando a visão Ciência, Tecnologia & Sociedade (CTS), e tendo como tema gerador a fotografia.

O objetivo central deste trabalho é desenvolver um material acerca da fotografia, tomando como base, como já citado, a visão CTS de ensino, que contemple alguns dos conteúdos químicos trabalhados no Ensino Médio e que possa ser utilizado em sala de aula na tentativa de auxiliar a aprendizagem dos alunos. Ao final do trabalho, será proposto um experimento, baseado em um conteúdo químico bastante presente nos processos fotográficos.

O primeiro capítulo deste trabalho aborda os fundamentos teóricos que lhe dão suporte, como a Lei de Diretrizes e Bases da Educação Nacional, a teoria de aprendizagem de Ausubel, os Parâmetros Curriculares Nacionais para o Ensino Médio e a perspectiva de ensino CTS. Dessa forma, a proposta aqui apresentada se encaixa no que os documentos oficiais brasileiros propõem para a educação no país.

O segundo capítulo aborda a história da fotografia e todos os aspectos químicos e científicos inerentes aos processos fotográficos, na intenção de mostrar aos professores de Química e das demais ciências o quão rico é este tema. Isso porque, desde o surgimento da fotografia até os dias atuais, vários métodos de revelação e obtenção da fotografia propriamente dita foram desenvolvidos e aperfeiçoados, e todos eles só puderam ser realizados mediante o conhecimento científico.



O terceiro e último capítulo traz o material desenvolvido propriamente dito, sendo constituído pelo experimento relacionado à fotografia e à Química, que objetiva auxiliar os professores do Ensino Médio na abordagem dos conteúdos químicos de maneira e interligar teoria e prática e, com isso, favorecer a aprendizagem cognitiva dos alunos segundo a perspectiva ausubeliana de aprendizagem.

O trabalho proposto é bastante relevante por se tratar de um material interdisciplinar de auxílio ao ensino formal, o qual é a base do grande desenvolvimento científico e tecnológico da humanidade. É através do ensino que é desenvolvida no educando a capacidade de adquirir os mais diversos conhecimentos, científicos ou não, e principalmente a capacidade do pensamento crítico e do trabalho em grupo.

Em relação às possíveis contribuições deste trabalho, destacamos:

a) no que diz respeito aos alunos: a possibilidade de identificação da presença da ciência Química em seu cotidiano, seja nos métodos industriais de produção dos bens, no impacto que estes processos causam no ambiente em que vivemos, bem como o desenvolvimento do pensamento crítico, da capacidade de trabalhar em grupo, tendo como objetivo maior a formação cidadã.

b) no que diz respeito aos professores: ampliar sua formação adquirindo conhecimentos interdisciplinares que auxiliem no ensino de Química, visando um ensino mais voltado para o cotidiano e mais fundamentado nos conhecimentos prévios dos alunos, facilitando a aprendizagem.

c) no que diz respeito à escola: estimular a implementação de projetos interdisciplinares, estimulando também a curiosidade dos alunos e buscando facilitar a aprendizagem das disciplinas trabalhadas no Ensino Médio, de uma forma geral.

d) no que diz respeito ao núcleo familiar: estimular a discussão dos conhecimentos adquiridos pelos alunos em sala de aula no âmbito familiar, na tentativa de enriquecer o conhecimento tanto do aluno quanto de sua família acerca do cotidiano.

e) no que diz respeito à comunidade: formar cidadãos críticos, que conhecem melhor a realidade de onde vivem e os problemas ambientais e sociais com os quais convivem, tendo, assim, a noção da responsabilidade sobre as ações que tomam, o que pode contribuir para uma melhor qualidade de vida da comunidade em geral, uma vez que a tomada de consciência acerca destes problemas é fundamental para a mudança na realidade que os cerca.

Sendo assim, diante do que foi exposto, é dada a motivação para o desenvolvimento deste trabalho, que enfoca a fotografia como objeto de estudo e seu uso em sala de aula, visando, numa perspectiva mais geral, a melhoria do ensino de Química nas escolas brasileiras.

## CAPÍTULO 1

### ASPECTOS BASE DA PROPOSTA DE ENSINO

De acordo com a Lei de Diretrizes e Bases da Educação Nacional (BRASIL, 1996), “a educação escolar deverá vincular-se ao mundo do trabalho e à prática social” (**Art. 1º. § 2º**). Além disso, “os currículos (...) devem abranger, obrigatoriamente, (...) o conhecimento do mundo físico e natural e da realidade social e política, especialmente do Brasil” (**Art. 26º. § 1º**), no que se refere aos currículos dos ensinos fundamental e médio. Mais especificamente para este último, algumas das finalidades do ensino devem ser: “o aprimoramento do educando como pessoa humana, incluindo a formação ética e o desenvolvimento da autonomia intelectual e do pensamento crítico” e “a compreensão dos fundamentos científico-tecnológicos dos processos produtivos, relacionando a teoria com a prática, no ensino de cada disciplina” (**Art. 35º**).

Estas ideias foram a base para o desenvolvimento do presente trabalho, uma vez que, por meio do tema fotografia, é proposta uma abordagem de conteúdos de Química, Física e demais áreas correlatas, de maneira contextualizada e interdisciplinar. Como a fotografia é algo presente no cotidiano da maioria da população, o que pode ser percebido pela grande quantidade de pessoas que possuem máquinas fotográficas, telefones celulares com câmera fotográfica, ou até mesmo analisando a grande quantidade de fotografias presentes na internet – que atualmente é de fácil acesso para grande parte da população –, é esperada uma identificação dos alunos de ensino médio (público-alvo do trabalho) com o tema, que será utilizado como tema gerador, em uma perspectiva de ensino com abordagem Ciência, Tecnologia & Sociedade – CTS.

Faz-se imprescindível, deste modo, discorrer acerca do que vem a ser a perspectiva CTS. Auler (2002)<sup>1</sup>, citado por Santos et al (2010) afirma que o movimento CTS teve origem a partir da constatação de que os desenvolvimentos econômico, tecnológico e científico não

---

<sup>1</sup> AULER, D. Interações entre ciência-tecnologia-sociedade no contexto de formação de professores de ciências. Tese (Doutorado em Educação) – Curso de Pós-Graduação em Educação, UFSC, Florianópolis, 2002.

conduziam ao desenvolvimento do bem-estar da sociedade. No século passado, observamos um grande *boom* tecnológico no período pós 2ª Guerra Mundial, gerando, em consequência, uma crença na superioridade do conhecimento científico como um sentimento geral da população da época. Tiveram início, então, as discussões em torno da neutralidade da ciência, da função social que esta deveria possuir e do desenvolvimento tecnológico, seguindo esta mesma linha.

Auler (2002)<sup>1</sup>, citado por Santos et al (2010), diz ainda que esta atmosfera contribuiu para o surgimento do pensamento no qual o desenvolvimento científico era o gerador do desenvolvimento tecnológico, que por sua vez gerava o conhecimento econômico e, conseqüentemente, o desenvolvimento social, caracterizando então o chamado modelo linear de progresso. Este modelo foi fortalecido após a Segunda Guerra Mundial, devido à responsabilização do desenvolvimento da ciência pelo final do conflito, já que através dele eram vistas as possibilidades de ascensão econômica, de melhoria da qualidade de vida da população e do suprimento das necessidades da defesa nacional.

Neste contexto, segundo Santos et al. (2010), desenvolveram-se três vertentes do pensamento CTS: a) na investigação, em contraposição à visão tradicional de ciência e tecnologia (C&T), focando numa visão não essencialista e contextualizada socialmente; b) nas políticas públicas, fortalecendo as tomadas de decisão e proporcionando a regulação social da C&T; c) na educação, decorrente da nova visão acerca da C&T, inserindo programas e materiais CTS no ensino. Assumindo um caráter mais crítico e interdisciplinar, estes estudos têm se desenvolvido nos últimos anos como apresentam Cerezo (1998)<sup>2</sup> e Echeverría (2003)<sup>3</sup>, citados por Santos et al. (2010). A partir dos anos 70, foram desenvolvidos materiais com abordagem CTS para todos os níveis de ensino, desde o Fundamental até a Graduação, mais fortemente nos Estados Unidos, Canadá e Europa. No Brasil, o movimento foi mais pronunciado a partir dos anos 90, mas desde a década de 70 já aparecia o interesse de inclusão desta perspectiva nos currículos escolares.

Sendo assim, a perspectiva CTS aborda não somente as interações ciência-tecnologia-sociedade enquanto fatores de motivação para o Ensino de Ciências, mas também coloca tais interações como fatores essenciais à compreensão científica (AULER, 2002, citado por

---

<sup>2</sup> CERESO, J. A. L. Ciência, tecnología y sociedad: el estado de la cuestión en Europa y Estados Unidos. Revista Iberoamericana de Educación, n. 18, p. 41 – 68, 1998.

<sup>3</sup> ECHEVERRÍA, J. Introdução à metodologia da ciência. Coimbra: Almedina, 2003.

SANTOS, MORTIMER, 2000<sup>4</sup>), objetivando a capacidade de tomada de decisão (SANTOS, SCHNETZLER, 1997<sup>5</sup> e SANTOS, MORTIMER, 2000<sup>4</sup>, citados por SANTOS et al., 2010), que está relacionada “à solução de problemas da vida real em seus aspectos sociais, tecnológicos, econômicos e políticos, o que significa preparar o indivíduo para participar ativamente na sociedade democrática”. Além disto, há a “necessidade de o aluno adquirir conhecimentos básicos sobre filosofia e história da ciência, para compreender as potencialidades e limitações do conhecimento científico” (SANTOS e SCHNETZLER, 1997<sup>5</sup>, p. 68 e 69, citado por SANTOS et al., 2010, p. 140).

Em resumo, é possível afirmar que a perspectiva CTS tem por objetivo:

a) a análise e a desmitificação do papel da ciência e da tecnologia como conhecimento hierarquizado e que leva ao desenvolvimento; b) a aprendizagem social da participação pública nas decisões relacionadas com os temas tecnocientíficos e c) uma renovação da estrutura curricular dos conteúdos, de forma a colocar a C&T em concepções vinculadas com o contexto social (SANTOS et al., 2010, p. 134).

Em se tratando da disciplina Química, mais especificamente, o tema pode auxiliar no ensino de conteúdos como soluções, materiais, neutralização, sais, haletos, emulsões, entre outros. Devido ao fato de a motivação para a aprendizagem dos alunos partir das vivências e experiências deles próprios, os conteúdos serão abordados de maneira que os mesmos possam participar efetivamente das aulas, focando nas interações aluno-aluno e aluno-professor, visando uma aprendizagem mais significativa de tais conteúdos. Dessa forma, nos contrapomos ao ensino tradicional, no qual o professor é tido como o detentor de todo o conhecimento e sua função é apenas repassar aos alunos o conhecimento que possui, sendo desconsiderados os conhecimentos prévios dos alunos. A perspectiva de ensino aqui proposta implica na existência de aprendizagem, por meio de relações aluno-aluno, aluno-professor e professor-aluno, de maneira simultânea.

Isto se encaixa perfeitamente na teoria de aprendizagem Ausubeliana, um dos pilares para a proposta aqui apresentada. Segundo Ausubel (MOREIRA, 1999), o fator isolado que mais influencia a aprendizagem é aquilo que o aluno já sabe, cabendo ao professor identificar tais conceitos e ensinar de acordo com o pretendido. Segundo essa teoria, se há na estrutura

---

<sup>4</sup> SANTOS, W. L. P. dos; MORTIMER, E. F. Uma análise de pressupostos teóricos da abordagem C-T-S (Ciência-Tecnologia-Sociedade) no contexto da educação brasileira. Ensaio: pesquisa em educação em ciências, v. 2, n. 2, p. 133 – 162, 2000.

<sup>5</sup> SANTOS, W. L. P. dos; SCHNETZLER, R. P. Educação em Química: um compromisso com a cidadania. Ijuí: Ed. Unijuí, 1997.

cognitiva do aluno conceitos que sejam relevantes e inclusivos, e que possam funcionar como ancoradouro a novas ideias e conceitos, as novas informações podem ser então aprendidas e retidas. Com isto, é originado um processo de interação, no qual as novas ideias interagem com os conceitos pré-existentes mais relevantes e inclusivos, de forma a integrar o material já existente e, ao mesmo tempo, modificá-lo em função da ancoragem estabelecida.

Segundo Moreira, (1999) Ausubel diz que o cérebro humano tende a armazenar as informações criando um hierarquia conceitual, que conecta elementos mais específicos do conhecimento a conceitos mais gerais e inclusivos. Se, de alguma forma, há falhas neste processo, existe a possibilidade de ocorrência de uma aprendizagem mecânica (ou automática), apenas. Este tipo de aprendizagem é caracterizado pela pouca ou nenhuma interação dos novos conceitos com os conceitos pré-existentes na estrutura cognitiva do aluno, gerando, por consequência, um armazenamento da nova informação de modo arbitrário. Além disto, não é estabelecida nenhuma interação entre o novo conceito e o conceito já existente.

Sendo assim, a fotografia é focada como tema motivador, a partir do qual serão trabalhados conceitos que devem ser relevantes e inclusivos. Devido ao fato de o tema ser algo bastante presente no cotidiano dos alunos, tais conceitos servirão como ponto de ancoragem para os conceitos mais complexos, como os conceitos químicos e físicos, dos quais a aprendizagem é o objetivo do ensino. Com isso, buscamos evitar a aprendizagem mecânica, originada pela não interação das novas informações com os conceitos relevantes já existentes na estrutura cognitiva do aluno.

De acordo com os Parâmetros Curriculares Nacionais para o Ensino Médio – PCNEM (BRASIL, 2000), o Ministério da Educação, juntamente a educadores de todo o Brasil, criou um novo perfil para o currículo do Ensino Médio, saindo da perspectiva de um ensino “*descontextualizado, compartimentalizado e baseado no acúmulo de informações*”, na busca de um ensino que utilize a contextualização como maneira de dar significado ao conhecimento escolar e a interdisciplinaridade como forma de evitar a compartimentalização, incentivando também o raciocínio e a capacidade de aprendizagem.

Nessa perspectiva, fica evidente que durante os próximos anos, devido à incorporação de novas tecnologias no contexto escolar, deverá haver uma nova postura acerca do papel da escola. Para isso, são necessárias mudanças no ensino e conseqüentemente o rompimento com o ensino tradicional conteudista. Só assim será possível formar cidadãos mais éticos e desenvolver o pensamento crítico e a autonomia intelectual. Desta forma, é proposta uma

formação mais geral e menos específica, na qual seja objetivo a aprendizagem de *“conhecimentos básicos, a preparação científica e a capacidade de utilizar as diferentes tecnologias relativas às áreas de atuação”* (BRASIL, 2000, p. 5). Juntamente espera-se *“o desenvolvimento de capacidades de pesquisar, buscar informações, analisá-las e selecioná-las; a capacidade de aprender, criar, formular, ao invés do simples exercício de memorização”* (BRASIL, 2000, p. 5).

Cabe aqui uma discussão acerca da memorização de conceitos. Qual a necessidade verdadeira deste processo? Qual a vantagem deste processo para os alunos? Certamente, poucos conceitos memorizados com o objetivo de, por exemplo, obter sucesso em uma prova, servem para algo mais do que isto. Na grande maioria das vezes, estes conceitos acabam simplesmente sendo esquecidos, deixados de lado, pois não possuem significado efetivo para os alunos. O que acaba ocorrendo é o que o aluno perde tempo decorando tais conceitos, ao invés de compreendê-los em toda a sua amplitude e aplicá-los nas situações problemas propostas. Esta compreensão mais ampla acaba não sendo possível, na grande maioria das vezes, pois essa forma de ensino tradicional não objetiva relacionar os conteúdos ao cotidiano dos alunos. Da mesma forma, o sistema de avaliação utilizado nessa forma de ensino também não relaciona o conhecimento à vida do aluno. Uma vez que o aluno não entende por que e para que precisa aprender determinado conteúdo, o mesmo passa a não fazer sentido para ele, e tal conteúdo é simplesmente deixado de lado.

Justamente para evitar que isto ocorra, buscando então uma significação de conceitos relacionados à Química e áreas afins, é proposta neste trabalho uma nova abordagem, na tentativa de que *“os estudantes desenvolvam competências básicas que lhes permitam desenvolver a capacidade de continuar aprendendo”*, já que *“não há o que justifique memorizar conhecimentos que estão sendo superados ou cujo acesso é facilitado pela moderna tecnologia”* (BRASIL, 2000, p. 14). Ao mesmo tempo, essa proposta está de acordo com o agrupamento de disciplinas por áreas de conhecimento, por se tratar de uma perspectiva interdisciplinar: a área de Ciências da Natureza e Matemática. Nessa área, são incluídos conhecimentos relacionados às disciplinas Química, Física, Biologia e Matemática, bem como suas interações. Isto é reforçado pelo seguinte argumento:

“O agrupamento das Ciências da Natureza tem ainda o objetivo de contribuir para a compreensão do significado da ciência e da tecnologia na vida humana e social, de modo a gerar protagonismo diante das inúmeras questões políticas e sociais para cujo entendimento e solução as Ciências da Natureza são uma referência relevante.

A presença da Matemática nessa área se justifica pelo que de ciência tem a Matemática, por sua afinidade com as Ciências da Natureza, na medida em que é um dos principais recursos de constituição e expressão dos conhecimentos destas últimas, e finalmente pela importância de integrar a Matemática com os conhecimentos que lhe são mais afins. Esta última justificativa é, sem dúvida, mais pedagógica do que epistemológica, e pretende retirar a Matemática do isolamento didático em que tradicionalmente se confina no contexto escolar.” (BRASIL, 2000, p. 92)

Com isto, é pretendida a melhoria do ensino de Ciências da Natureza e Matemática, fundamental para a formação mais ampla do aluno. Inúmeras vezes professores de Química se depararam, ao corrigirem provas com questões abertas, com alunos que possuem um bom domínio da teoria envolvida na questão proposta, mas erram na resolução do problema proposto. Isso pode ocorrer por falta de embasamento matemático satisfatório, problema este que muitas vezes vem se arrastando desde o Ensino Fundamental.

Ainda em relação às Ciências da Natureza, nos PCNEM é definido que esta área de concentração deve constituir habilidades e competências para que o aluno possa:

- compreender as ciências como construções humanas, entendendo como elas se desenvolvem por acumulação, continuidade ou ruptura de paradigmas, relacionando o desenvolvimento científico com a transformação da sociedade; [...]
- apropriar-se dos conhecimentos da Física, da Química e da Biologia, e aplicar esses conhecimentos para explicar o funcionamento do mundo natural, planejar, executar e avaliar ações de intervenção na realidade natural; [...]
- entender o impacto das tecnologias associadas às Ciências Naturais na sua vida pessoal, nos processos de produção, no desenvolvimento do conhecimento e na vida social;
- aplicar as tecnologias associadas às Ciências Naturais na escola, no trabalho e em outros contextos relevantes para sua vida [...]. (BRASIL, 2000, p. 95)

Considerando este contexto, é possível perceber que a perspectiva de ensino CTS é a que melhor se encaixa na abordagem proposta, uma vez que é assumido que tal perspectiva possibilita uma leitura da realidade de forma mais crítica, intensificando a aprendizagem de alunos e professores quando da “ambientalização” da sala de aula de ensino de Ciências (SANTOS et al, 2010, p. 132).



## CAPÍTULO 2

# A QUÍMICA E OS PROCESSOS FOTOGRÁFICOS

### 1. Uma breve introdução:

A necessidade do ser humano de guardar registros e recordações acerca de sua existência existe desde os primórdios da humanidade, com o objetivo de que os mesmos sejam lembrados no futuro. O homem pré-histórico já realizava pinturas no interior das cavernas, utilizando para tal sangue de animais mortos ou frutas com pigmentos coloridos, e representando, geralmente, animais e batalhas entre estes e os homens, já que a caça era a principal fonte de sua subsistência. Os povos medievais, do Renascimento ao século XX, utilizavam a pintura para representar a eles próprios, principalmente a realeza.

Neste último período, a pintura enquanto técnica era bastante demorada, necessitando que a pessoa a ser representada permanecesse várias horas na mesma posição. O resultado contava, ainda, com a habilidade do pintor e da inserção ou não de suas impressões pessoais no trabalho realizado. Assim, nem sempre eram obtidas cópias exatas do que se queria representar, e o trabalho era árduo e torturante, tanto para o pintor quanto para seu cliente. Em frente a isto, o homem passou a buscar outros métodos que alcançassem o mesmo objetivo da pintura, mas que fossem de mais simples realização e que não tivessem os resultados esvaídos com o tempo.

Neste contexto, surgiu a fotografia, que veio a ser o registro real e fiel de situações, paisagens e pessoas, de maneira rápida e permanente, possibilitando a reprodução em massa das imagens capturadas. Com isso, a pintura passou a ter outra função, agora mais artística e menos essencial.

## 2. História da fotografia<sup>6</sup>:

A invenção da fotografia teve início com a descoberta da chamada câmara escura. Esta câmara era constituída por um quarto fechado, de paredes brancas, com uma única abertura em uma das paredes. Esta abertura possibilitava a entrada de raios solares e, com isso, havia a projeção da imagem de um objeto externo à câmara na parede interna da mesma. A imagem projetada aparecia de forma invertida na parede oposta à parede que continha a abertura.

Os princípios da câmara escura são atribuídos a Aristóteles (384 a. C. – 322 a. C.) que, sentado sob uma árvore, estava observando um eclipse parcial do sol, e percebeu uma imagem no formato de meia-lua projetada no solo quando os raios solares atravessavam um pequeno orifício entre as folhas da árvore. Observou também que a nitidez da imagem aumentava com a diminuição do tamanho deste orifício<sup>7</sup>.

No século XIV, a câmara começou a ser utilizada para auxiliar o desenho e a pintura. Em 1544 uma descrição detalhada da câmara escura e seus usos foi publicada pelo cientista napolitano Giovanni Baptista Della Porta, em seu livro *Magia Naturallis* (FIGURA 1). Leonardo da Vinci, um dos maiores expoentes renascentistas, chegou a descrever a câmara escura em seu livro de notas, porém sua descrição só foi publicada após o ano de 1797<sup>7</sup>.

Começou, então, uma tentativa de aprimoramento das imagens projetadas na câmara escura. Alguns passaram a diminuir o tamanho da abertura mas, como consequência, a imagem projetada escurecia de maneira proporcional a esta diminuição, ou seja, quanto menor a abertura mais escura se tornava a imagem, o que dificultava sua identificação<sup>7</sup>.

Este problema foi solucionado em 1550 por Girolamo Cardano, físico de Milão, que utilizou juntamente à abertura uma lente biconvexa, proporcionando a obtenção de uma imagem clara sem que fosse perdida a nitidez. O princípio físico envolvido neste evento foi a capacidade de refração do vidro, que permitiu que os raios luminosos refletidos pelo objeto externo à câmara se comportassem de maneira convergente. Assim, cada ponto luminoso proveniente do objeto formava um ponto de imagem na parede oposta à abertura. Então, ponto a ponto, a imagem completa do objeto era formada<sup>7</sup>.

---

<sup>6</sup> Este tópico teve como bibliografia os livros “Tudo sobre fotografia” (BUSSELLE, 1979), “Manual de fotografia” (FOLTS et al, 2007) e “Photography – Its Materials and Processes” (NEBLETTE, 1962), aqui expostos com o objetivo de evitar a exaustiva citação dos mesmos no decorrer do texto e facilitar a leitura, uma vez que o escrito neste tópico vem a ser uma compilação das informações presentes nestes livros.

<sup>7</sup> <[http://www.br.kodak.com/BR/pt/consumer/fotografia\\_digital\\_classica/para\\_uma\\_boa\\_foto/historia\\_fotografia/historia\\_da\\_fotografia02.shtml?primeiro=1](http://www.br.kodak.com/BR/pt/consumer/fotografia_digital_classica/para_uma_boa_foto/historia_fotografia/historia_da_fotografia02.shtml?primeiro=1)> História da Fotografia. Acesso em 10 de junho de 2011.

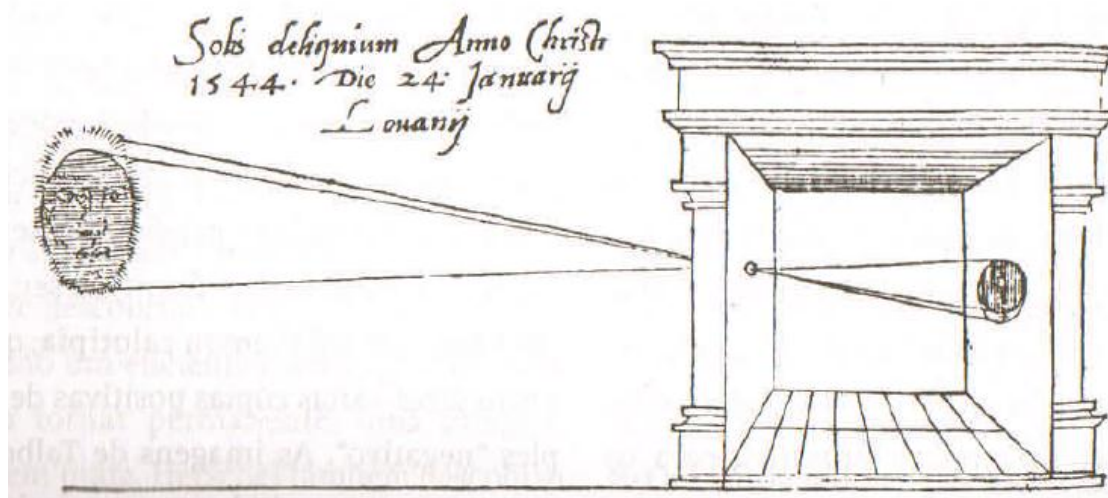


Figura 1: Esboço do funcionamento de uma câmara escura, feito por Giovanni Della Porta (FOLTS et al, 2007, p. 373)

Todavia, um novo problema foi encontrado: quando a distância do objeto à lente era alterada, a imagem obtida perdia a nitidez. Se o objeto era colocado em uma posição fixa e a distância da lente ao objeto era alterada, na tentativa de focalizar o objeto, todo o restante da imagem perdia o foco. Se a lente era colocada em uma posição fixa e a distância do objeto à lente era alterada, o objeto perdia o foco, mas todo o restante da imagem era focalizado<sup>7</sup>.

Diante desse problema, Danielo Brabelo mencionou, em 1568, no livro intitulado “*A prática da perspectiva*”, que a variação do diâmetro da abertura possibilitava a melhoria da nitidez da imagem, levando a mais um aprimoramento na câmara escura. Um sistema que permitia controlar o tamanho da abertura foi instalado juntamente à lente: o diafragma (FIGURA 2). Quanto menor era a abertura, maiores eram as chances de conseguir focalizar dois objetos que se encontravam a diferentes distâncias da lente<sup>7</sup> (FIGURA 3). Assim, a câmara escura tornou-se menor e mais portátil (FIGURA 4).

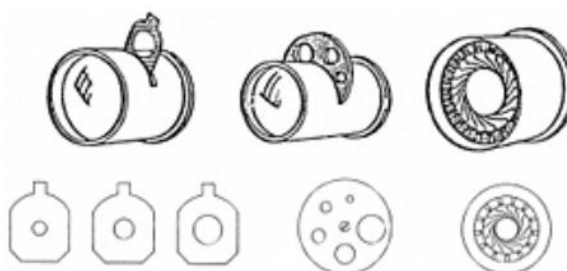


Figura 2: Exemplos de tipos de diafragmas<sup>7</sup>.

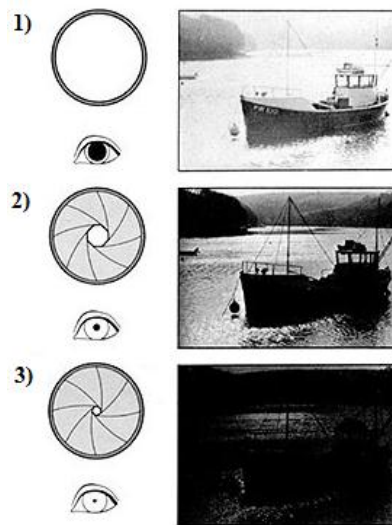


Figura 3: Diferentes aberturas do diafragma e sua influência na nitidez das imagens obtidas. 1) abertura total, 2) abertura média, 3) fechado<sup>8</sup>.

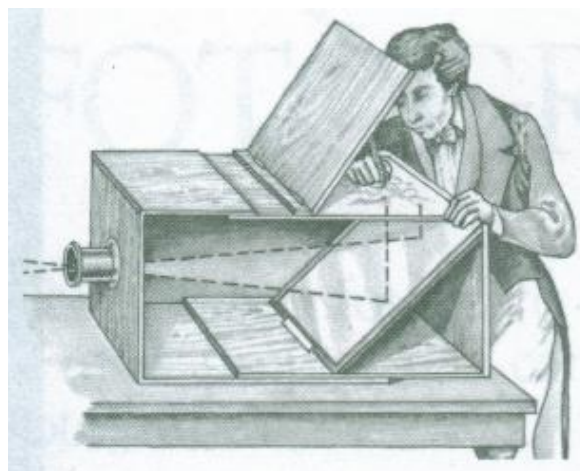


Figura 4: Câmara escura portátil (BUSSELLE, 1979, p. 30).

No ano de 1727, Johann Heinrich Schulze descobriu que era possível escurecer uma solução de nitrato de prata ao expô-la à luz solar. Entretanto, a primeira tentativa de utilização da sensibilidade do nitrato de prata à luz, para o propósito específico de obtenção de uma imagem sobre papel, foi realizada por Thomas Wedgwood e Humphry Davy, em 1802. Eles molharam papel e couro com solução de nitrato de prata, colocando sobre tais superfícies diferentes objetos e, em seguida, expuseram os materiais à luz solar. Deste modo, obtiveram

<sup>8</sup> <<http://www.marcosmattos.net/blog/?p=99>> Mecanismo de Exposição: Diafragma/ Obturador. Acesso em 12 de novembro de 2011.

as primeiras silhuetas, posteriormente chamadas de fotogramas. Todavia, alguns anos depois é que um físico francês, chamado Joseph Nicéphore Niepce, ou Niépce (FIGURA 5), obteria verdadeiro destaque.

Nascido na Borgonha, Niepce obteve, em 1816, uma imagem utilizando papel sensibilizado, provavelmente com nitrato de prata, em uma câmara. Porém, ele foi incapaz de remover os sais de prata não expostos à luz e obter, então, uma imagem permanente. Não conseguindo fixar a imagem, ele passou a utilizar asfalto para sensibilizar o papel ao invés de nitrato de prata, pois o asfalto se tornava insolúvel no solvente utilizado por Niepce após ser exposto à luz.

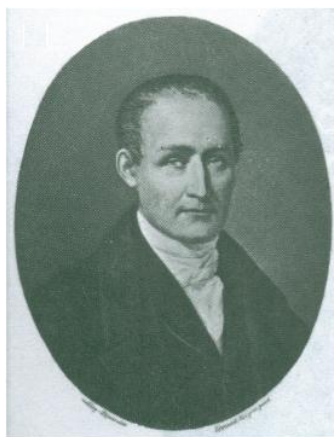


Figura 5: Joseph Nicéphore Niepce (BUSSELLE, 1979, p. 30)

Após 1822, Niepce obteve êxito ao copiar uma gravação feita sobre papel transparente. Para tal, ele revestiu uma placa de vidro com asfalto e expôs a mesma à luz solar, juntamente com o papel transparente contendo a gravação que desejava copiar, de modo que a luz atingisse primeiro o papel e, posteriormente, a placa revestida. Para isto, a placa foi posicionada abaixo do papel. Depois de algum tempo, o revestimento de asfalto solúvel (proveniente da parte de asfalto não exposta) foi removido com solvente, e o asfalto referente à parte exposta, juntamente com a transparência resultante no vidro, deram origem à primeira imagem fotográfica permanente.

Entretanto, o objetivo central de Niepce sempre foi encontrar um modo de copiar desenhos e imagens feitas em pedra, por meio da litografia<sup>9</sup>, ao invés de fazer tais cópias por

---

<sup>9</sup> Litografia: nome que vem de *lithos*, “pedra” e *graphein*, “escrever”, vem a ser um método de impressão desenvolvido no final do século XVIII por Aloys Senefelder, no qual a imagem é desenhada

meio de desenhos na pedra à mão. Por volta de 1827, utilizando a câmara, Niepce entalhou placas de metal de maneira a produzir imagens em relevo e obteve impressões sobre papel feitas pela impressora Lemaitre, em Paris. Os resultados ainda eram rudes, porém encorajadores.

Contudo, em 1829, foi formada uma sociedade entre Niepce e o pintor parisiense Louis Daguerre, no intuito de melhorar o processo heliográfico, uma vez que o sistema utilizado até então era ainda inadequado para a fotografia comum. Daguerre deu início a alguns experimentos com prata, na tentativa de produzir imagens positivas, apesar da descrença de Niepce no potencial do colega em produzir as mesmas. Mas a sociedade não durou muito tempo, já que Niepce morreu no ano de 1833.

No Brasil, o francês Hercules Florence realizou uma série de invenções. Ele viveu no país por 55 anos, na Vila de São Carlos, situada em Campinas, até sua morte. No ano de 1830, Florence inventou seu próprio método de impressão de fotografias, chamado por ele de *polygraphie*. Com a meta de conseguir reproduzi-las, por meio de um sistema de reprodução, pesquisou a possibilidade de utilizar a luz solar, descobrindo um processo fotográfico, em 1822, que nomeou *photographie*, conforme descrito por ele próprio em seus diários, anos antes de Daguerre. Em 1833, Florence utilizou uma chapa de vidro e papel sensibilizado para realizar a impressão por contato, fotografando através da câmara escura. Totalmente isolado de Niepce, Daguerre e Talbot – que serão citados mais à frente –, Florence obteve diversos resultados fotográficos, mesmo sem conhecimento dos feitos de seus contemporâneos europeus<sup>10</sup>.

Em 1835, Daguerre guardou displicentemente em um armário uma placa de metal revestida com prata e sensibilizada com iodeto de prata, placa esta que, mesmo tendo sido exposta à luz anteriormente, não havia apresentado imagem alguma. No dia seguinte, ao abrir o armário, Daguerre observou sobre a placa uma imagem revelada. A partir de então, foi

---

sobre uma base, geralmente de calcário, conhecida como pedra litográfica. O desenho é feito com materiais gordurosos, como lápis, bastão e pasta, e a pedra é então tratada com soluções químicas e água, de modo a fixar as áreas oleosas do desenho sobre a superfície. A impressão da imagem é obtida por meio de uma prensa litográfica que desliza sobre o papel. Por se tratar de um processo bastante flexível, a pedra litográfica pode ser substituída por chapas de plástico ou metal – particularmente de zinco –, e o desenho pode ser realizado com pena ou pincel. <[http://www.itaucultural.org.br/aplicexternas/enciclopedia\\_ic/index.cfm?fuseaction=termos\\_texto&cd\\_verbete=5086](http://www.itaucultural.org.br/aplicexternas/enciclopedia_ic/index.cfm?fuseaction=termos_texto&cd_verbete=5086)> Litografia. Acesso em 05 de fevereiro de 2012.

<sup>10</sup> <[http://wwwbr.kodak.com/BR/pt/consumer/fotografia\\_digital\\_classica/para\\_uma\\_boa\\_foto/historia\\_fotografia/historia\\_da\\_fotografia04.shtml?primeiro=1](http://wwwbr.kodak.com/BR/pt/consumer/fotografia_digital_classica/para_uma_boa_foto/historia_fotografia/historia_da_fotografia04.shtml?primeiro=1)> História da Fotografia: Hercules Florence – A descoberta isolada da fotografia no Brasil. Acesso em 13 de dezembro de 2011.

criada uma lenda acerca do agente revelador da imagem: o vapor de mercúrio, que seria originário de um termômetro quebrado, presente no interior do armário. Todavia, é bem mais provável que Daguerre tenha levado um certo tempo realizando alguns experimentos na busca de um agente revelador eficiente.

Daguerre já possuía seu processo padronizado no ano de 1837, no qual utilizava chapas de cobre sensibilizadas com prata e tratadas com vapores de iodo, revelando a imagem latente por exposição à ação do mercúrio aquecido. Para fixar a imagem, ou seja, mantê-la inalterável, bastava submergí-la em uma solução aquecida e concentrada de sal de cozinha. Em 1839, com o aperfeiçoamento do processo, Daguerre nomeou as imagens obtidas de **daguerreótipos**, por se tratarem de imagens bastante diferentes das obtidas nos primeiros trabalhos, realizados em conjunto com Niepce. Ainda neste mesmo ano, mais precisamente no mês de julho, Daguerre vendeu sua invenção ao governo francês, em troca de uma pensão vitalícia de 6 mil francos.

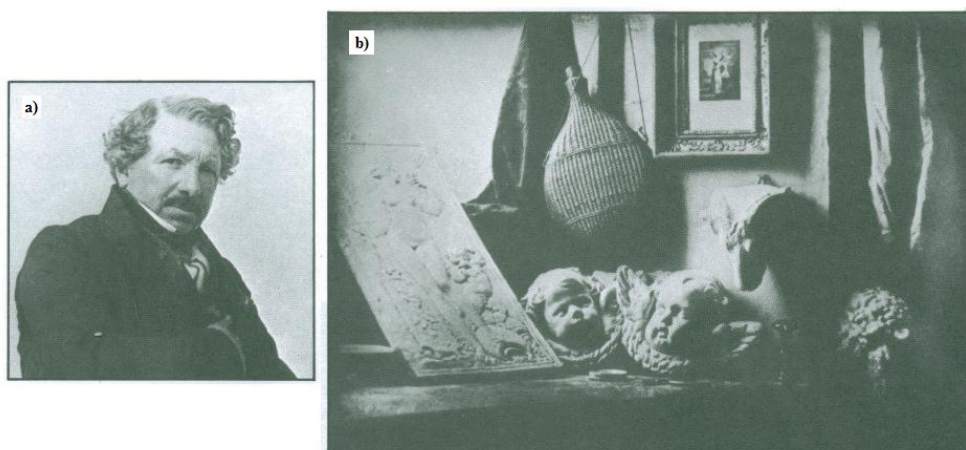


Figura 6: a) Louis-Jacques Daguerre e b) “Estúdio do Fotógrafo” (1837), daguerreótipo mais antigo existente (BUSSELLE, 1979, p. 30).

Os primeiros daguerreótipos não eram, de fato, de boa qualidade: as imagens eram invertidas, havia pouco contraste entre os tons e o tempo de exposição variava de 15 a 30 minutos. Porém, em um curto período de tempo, foram feitos vários aperfeiçoamentos, entre eles a utilização do brometo de prata como acelerador, o que contribuiu para o aumento da sensibilidade das chapas; a adição de prismas à lente objetiva, que corrigiram a posição da imagem obtida; e a incorporação do ouro ao processo de fixação da imagem, no qual o brilho deste metal foi responsável por gerar o tom violáceo-escuro.

Foram desenvolvidas, então, novas máquinas fotográficas, que tornaram possível a obtenção de fotografias com 1/3, 1/4, 1/6 e 1/8 do tamanho da chapa original, que possuía as dimensões de 21,6 cm por 16,5 cm. Mas uma das maiores inovações deu-se no ano de 1830, com a fabricação de uma lente dupla, também chamada de acromática, pelo matemático húngaro Josef Petzval. A lente de Petzval, formada por componentes distintos, era trinta vezes mais rápida do que a lente comumente utilizada – a lente de Chevalier –, fato que foi responsável por uma enorme redução nos tempos de exposição. Foi, na realidade, a invenção desta lente que popularizou de modo imediato os daguerreótipos e, assim, a fotografia.

Até o momento, podemos dizer que a invenção certa ainda não tinha sido alcançada, já que os processos até então desenvolvidos proporcionavam a obtenção de apenas um positivo, ou seja, uma única fotografia. Porém, o primeiro sistema desenvolvido para a produção de um número indeterminado de cópias, a partir da chapa exposta à luz, foi criado pelo inglês Fox Talbot, em 1839.

Talbot iniciou suas pesquisas em 1833, obtendo seu primeiro negativo em uma câmera, ao trabalhar com papel molhado com cloreto de prata, em 1835. O negativo mais antigo é o referente à janela de sua casa, em Lacock Abbey, Wiltshire. Passariam ainda cinco anos até que ele descobrisse que, mediante a utilização de iodeto de prata, os tempos de exposição à luz poderiam ser drasticamente reduzidos, passando para cerca de 1 minuto. Entretanto, apenas nos anos de 1840 é que ele começou a fazer progressos palpáveis em suas pesquisas, após a invenção do daguerreótipo, e no dia 23 de setembro deste ano é que ele revelaria e copiaria seu primeiro calótipo (posteriormente chamado talbótipo).

No processo desenvolvido por Talbot – a **calotipia** –, o papel negativo era encerado, de modo a tornar-se translúcido, sendo posteriormente colocado entre outros papéis fotossensíveis e exposto à luz, produzindo diversas imagens positivas. Todavia, as imagens produzidas eram bem menos nítidas e populares que os daguerreótipos. Apesar disto, é atribuída a Talbot a descoberta do esboço da fotografia como conhecemos atualmente: “*um processo negativo-positivo, baseado nas propriedades fotossensíveis dos sais de prata*” (FOLTS et al, 2007, p. 373).

Talbot previu, ainda, muitas das aplicações fotográficas que ainda estariam por vir, publicando algumas delas em seu livro “*The pencil of Nature*”, no qual disse: “*Sinto alegria em ser o primeiro a transpor uma montanha*” (BUSSELLE, 1979, p. 31). Nessa mesma época, sir John Herschel, astrônomo inglês, descobriu a eficiência do hipossulfito de sódio



como agente químico fixador de imagens baseadas em prata. Foi ele, também, o responsável pelo processo conhecido como **cianotípia** – processo que confere a coloração azul ciano às fotografias – e pela utilização do termo “instantâneo”.

Todavia, o processo desenvolvido por Talbot acabou sendo superado em 1851, pelo escultor inglês Frederick Scott Archer. Archer desenvolveu o processo do **colódio úmido**, que se tratava do revestimento de uma placa de vidro, na qual havia um iodeto solúvel, com uma solução de nitrato de celulose (nitrocelulose), e cuja sensibilização era feita utilizando nitrato de prata. Antes da exposição à máquina fotográfica, a chapa era umedecida, sendo posteriormente revelada com pirogalol<sup>11</sup> ou um sal ferroso.

Este processo viria a substituir todos os processos anteriores, uma vez que possuía nitidez semelhante ao daguerreótipo e podia ser reproduzido como o calótipo, por se tratar de um processo negativo-positivo. Era, ainda, mais sensível à luz do que as técnicas anteriores, e o que possibilitava tempos de exposição de cerca de 5 segundos.

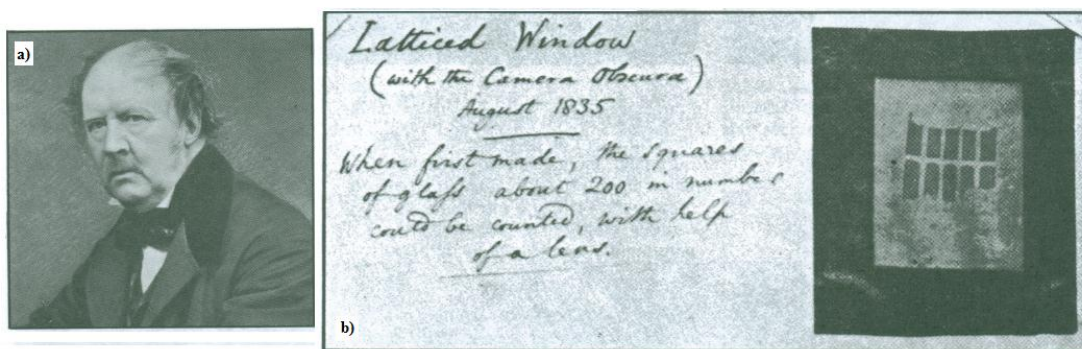


Figura 7: a) William Henry Fox Talbot e b) Negativo obtido por Talbot com a utilização da câmara escura (BUSSELLE, 1979, p. 31).

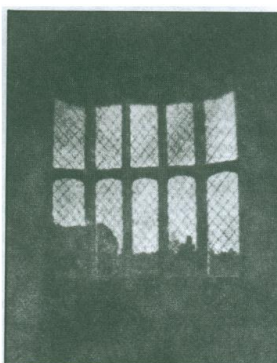


Figura 8: Primeira imagem positiva, originada a partir de um negativo, criada por Talbot (BUSSELLE, 1979, p. 31).

<sup>11</sup> Pirogalol: ácido pirogálico, 1,2,3-benzenotriol. Extraído de <<http://www.qca.ibilce.unesp.br/prevencao/produtos/pirogalol.html>> Ácido pirogálico. Acesso em 12 de dezembro de 2011.



*Figura 9: Sir John Herschel (BUSSELLE, 1979, p. 32).*



*Figura 10: Frederick Scott Archer (BUSSELLE, 1979, p. 32)*

A descoberta do uso do colódio úmido deu-se em função da necessidade que os pesquisadores da época tinham em encontrar uma substância que possibilitasse a ligação de uma emulsão fotossensível a uma placa de vidro. A ampla utilização do vidro era resultado do pensamento, por parte destes pesquisadores, de que o vidro era melhor do que o papel no suporte deste tipo de emulsão, uma vez que *“não tinha textura, era uniformemente transparente, quimicamente inerte e mais barato que metal”* (FOLTS et al, 2007, p. 376).

Archer tentou, então, utilizar o colódio, uma solução de nitrocelulose em álcool que, por sua característica de ser pegajosa enquanto úmida e se tornar uma película seca e resistente quando seca, já vinha sendo utilizada para fechar cortes cirúrgicos há muitos anos. Ele descobriu que o colódio era um bom agente fixador da emulsão no vidro, mas para que a fixação ocorresse era necessário que a exposição e o processamento da placa fossem realizados enquanto o colódio ainda estivesse úmido e transparente.

O problema encontrado pelos fotógrafos, em decorrência da umidade do colódio, foi a necessidade de existência de um laboratório próximo ao local no qual fossem feitas as fotografias. Alguns fotógrafos, como Julia Margaret Cameron e Gaspar Félix Tournachon (ou Nadar), contornaram o problema construindo estúdios, sendo este último um dos primeiros a fotografar utilizando a luz elétrica e o responsável pela primeira fotografia em balão, em 1858. Porém, a dificuldade ainda existia para os fotógrafos que saíam a campo. Apesar desta dificuldade, o fotógrafo francês Francis Frith não se deixou limitar, colocando em uma barcaça todo o aparato necessário para a utilização do colódio úmido e subindo o rio Nilo, de modo a trabalhar com as placas úmidas ferventes no calor do deserto, obtendo imagens das maravilhas do Egito.



Figura 11: “Sarah Bernhardt”, Nadar, por volta de 1860 (FOLTS et al, 2007, p. 378).

Em 1852, o fotógrafo londrino Laroche moveu uma ação judicial sobre patentes contra Talbot, alegando que os processos químicos utilizados na calotipia e os utilizados no colódio úmido eram idênticos em sua essência. Talbot, que permitia que amadores e cientistas utilizassem seu processo livremente – mas exigia, assim como Daguerre, o pagamento de uma autorização –, mesmo contando com o apoio dos cientistas eminentes da época, acabou perdendo a ação. Mas os tribunais ingleses acabaram dando a prioridade da invenção a Talbot, após reivindicação do mesmo.

No ano de 1854, um sistema que tirava até dez retratos de uma só vez em uma única chapa foi patenteado por André Disderi, e nomeado *carte-de-visite*. Revelando-se um excelente negócio, ganhou grande popularidade a partir de 1859, quando Napoleão III parou

em frente à porta do estúdio de Disderi, quando conduzia suas tropas para fora de Paris a fim de lutar contra os austríacos, desejando tirar um retrato múltiplo. No ápice da mania da *carte-de-visite*, eram vendidas as *cartes* das celebridades aos montes. Com o crescimento do negócio, Disderi chegou a abrir filiais em Londres e em Madri, mas em 1890 “*morreu cego, surdo e na miséria*” (BUSSELLE, 1979, p.33).

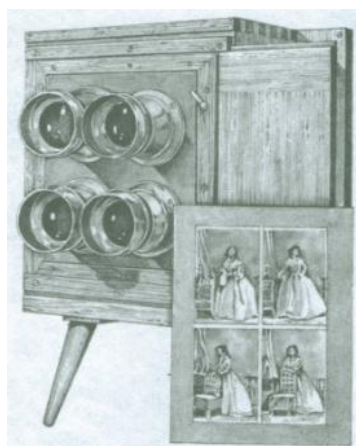


Figura 12: A *carte-de-visite* (adaptado de BUSSELLE, 1979, p.33)

Na década posterior à invenção do processo de colódio úmido, buscava-se acabar com o problema de levar o laboratório para o local da fotografia. Emulsões de colódio seco, apesar de não serem mais sensíveis do que as placas úmidas, começaram a ser utilizadas em 1865. Porém, foi o médico inglês Richard Leach Maddox, em 1871, quem inventou a primeira placa manipulável, na qual o colódio era substituído por uma emulsão de gelatina, que tinha a função de manter o brometo de prata no lugar, dando origem às primeiras **placa secas**. A comercialização da emulsão deu-se dois anos depois.

Estudos favoreceram, cada vez mais, o aumento da sensibilidade da emulsão gelatinosa, que agora permitia tempos de exposição de frações de segundo. As placas inicialmente desenvolvidas apresentavam sensibilidade apenas à luz azul, mas com o passar do tempo foram adicionados pigmentos ou sensibilizadores de cor, que capacitaram a sensibilidade da emulsão a mais cores do espectro visível. Em 1877, já eram encontradas no mercado placas de alta sensibilidade, prontas para uso, que eram acondicionadas em caixas apropriadas. Assim, houve o fim da necessidade de untar as placas previamente à exposição, bem como de revelá-las imediatamente após a mesma. Apesar das melhorias, que tornaram

possível até mesmo fotografar debaixo d'água, as placas ainda eram vítreas e, com isto, frágeis e volumosas.

Contudo, além da simplificação da técnica fotográfica, a chapa seca de gelatina proporcionou, principalmente, uma revolução no desenho das máquinas fotográficas, reduzindo as mesmas em tamanho até o mínimo indispensável, como utilizado até os dias atuais. Rápido, o novo material permitia o registro de cenas em movimento, sendo a única exigência a presença de um obturador instantâneo no equipamento. Imediatamente, os fabricantes das máquinas reagiram à inovação e, nos 20 anos seguintes, o mercado foi tomado pelos mais variados formatos e tamanhos de máquinas fotográficas. Pouco tempo depois, a ampliação das imagens foi possibilitada pela utilização de papel com brometo.

Diante de todo esse contexto deu-se, então, a verdadeira revolução fotográfica, originada pela curiosidade e pelo talento de George Eastman. Aos 23 anos de idade, funcionário de um banco de Rochester, em Nova York, Eastman comprou seu primeiro equipamento fotográfico: o de colódio úmido, e começou a ter aulas com um profissional. Com o crescente contato com o equipamento, ele foi tomado por uma crescente insatisfação no que dizia respeito ao processo do colódio, que considerava “*confuso, trabalhoso e dispendioso*” (BUSSELLE, 1979, p. 36). Em suas próprias palavras: “*Parecia-me não ser necessário carregar tanto quanto uma mula de carga*” (BUSSELLE, 1979, p. 36). Eastman leu, então, um artigo publicado no *British Journal of Photography* acerca da emulsão fotossensível de gelatina, e decidiu experimentar aquele novo método.

Eastman já fabricava e vendia sua própria produção no ano de 1880, e em 1881 largou o emprego no banco para fundar a *Eastman Dry Plate Company* (Companhia Eastman de Chapas Secas). William H. Walker, um fabricante de câmeras fotográficas, associou-se a Eastman na empresa em 1884, e juntos inventaram um assessorio, na verdade um chassi, que era suficiente para 24 exposições e encerrava um rolo de papel montado sobre uma base protetora. Este assessorio podia ser encaixado em qualquer máquina fotográfica padrão de fotos de chapa.

Mas Eastman ainda pretendia melhorar o processo. Sua ideia era elaborar um processo fotográfico no qual a pessoa apenas tirasse a foto, sendo o restante do processo fornecido por sua empresa. Após uma tentativa de considerável sucesso, em 1886, Eastman fundou a Kodak em 1888, empresa conhecida atualmente no mundo todo. No ano de 1887, foram feitas as primeiras fotografias de movimentos em sequência, por Eadweard Muybridge, mediante a

utilização de doze câmeras com obturadores eletromagnéticos e um circuito elétrico para o disparo. Foi esta invenção e o trabalho posteriormente desenvolvido por Muybridge que proporcionaram, algum tempo depois, o surgimento dos filmes cinematográficos.

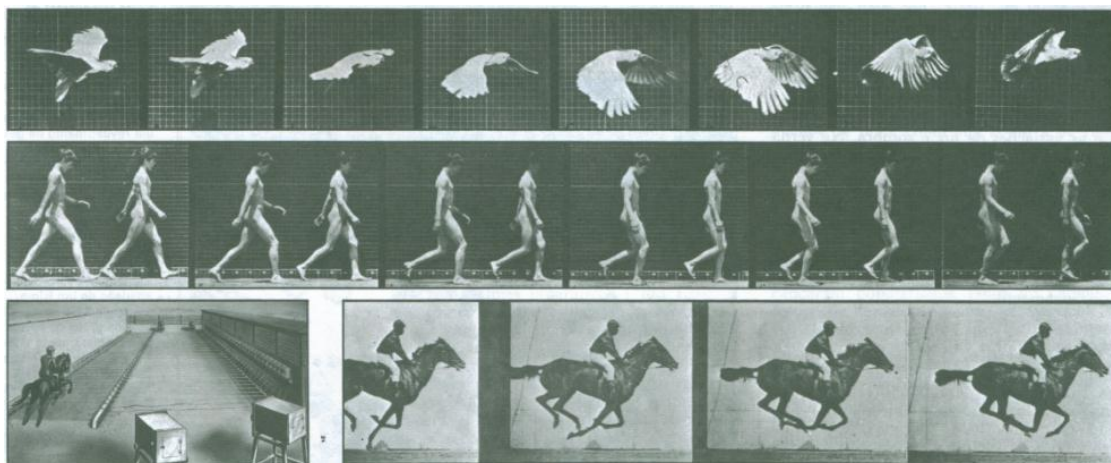


Figura 13: Fotografias feitas por Muybridge (BUSSELLE, 1979, p. 37)

Em 1888, Eastman introduziu no mercado o filme de rolo, com uma base de papel revestida por gelatina e outros agentes químicos. Visando o mercado amador, seu lançamento foi uma câmera simples e pequena, de dimensões 9,2 cm x 7,9 cm x 16,5 cm, sendo que o chassi como um todo “*encerrava um rolo de filme de 6,35 cm de largura*” (BUSSELLE, 1979, p. 36), possibilitando a obtenção de cem exposições circulares. O obturador tinha formato cilíndrico, era armado por meio de um cordão e seu disparo era feito por um botão. Ao girar um pino, o filme era transportado no interior da máquina, e esta tinha apenas uma velocidade, igual a 1/25 segundo. Ela era composta, ainda, por uma abertura e uma lente objetiva retilínea com foco fixo.

Agora, de fato, bater a chapa era a única preocupação do fotógrafo, que enviava a máquina novamente à fábrica quando o filme estivesse completamente exposto, e a fábrica lhe devolvia a mesma recarregada e com cem cópias montadas em um cartão. A máquina custava 25 dólares na América do Norte, e o serviço custava mais 10 dólares. O *slogan*: “*Você aperta o botão, nós fazemos o resto*” tornou a invenção da câmera um enorme sucesso pois, na opinião de Watt Brummitt, além de ser de fácil memorização a frase era também verdadeira.



*Figura 14: George Eastman a bordo de um navio, em 1980 (BUSSELLE, 1979, p. 37)*

Rapidamente começaram as inovações e aperfeiçoamentos do processo desenvolvido por Eastman, que considerava o custo do processamento do filme descartável muito alto. Foi então que um dos químicos de sua empresa, Henry M. Reichenbach, conseguiu aprimorar em 1889 o celulóide utilizado até então, que era espesso e tinha o formato de um filme plano, e buscava encontrar um material que fosse, nas mesmas intensidades, transparente como o vidro e flexível como o papel. Nesse mesmo ano, os filmes passaram a ser produzidos em celulóide transparente, tanto para a Kodak quanto para as demais máquinas com filme de rolo.

No ano de 1923, Eastman lançou no mercado o primeiro filme preto e branco, com 16 mm, na chamada câmera para cinema portátil Kodak. O filme podia ser carregado na câmera à luz do dia, e depois da exposição completa do mesmo ele era enviado para a empresa, que fazia o processamento reversível e devolvia pronto para projeção nas residências. A filmagem já havia se tornado, em 1924, tão fácil quanto tirar fotos, com um simples apertar de botão<sup>12</sup>.

Buscando resultados também no referente à fotografias coloridas, Eastman desenvolveu, em 1941<sup>13</sup>, o primeiro processo Kodakolor – diferente do filme existente atualmente, de mesmo nome –, que imediatamente se aproximou dos requisitos procurados.

---

<sup>12</sup> <[http://wwwbr.kodak.com/BR/pt/consumer/fotografia\\_digital\\_classica/para\\_uma\\_boa\\_foto/historia\\_fotografia/historia\\_da\\_fotografia13.shtml?primeiro=1#topo](http://wwwbr.kodak.com/BR/pt/consumer/fotografia_digital_classica/para_uma_boa_foto/historia_fotografia/historia_da_fotografia13.shtml?primeiro=1#topo)> História da Fotografia: Fotografia para todos. Acesso em 13 de dezembro de 2011.

<sup>13</sup> <<http://www.fotografia-dg.com/historia-da-fotografia-entre-1900-e-1965/>> História da fotografia entre 1900 e 1965 – Parte 4. Acesso em 13 de dezembro de 2011.

As melhorias continuaram, até que o processo da obtenção de fotografias a cores se tornasse tão simples quanto o da fotografia em preto e branco<sup>11</sup>. Em 1947, desenvolvida pelo físico americano Edwin H. Land, surge a Polaroid: a primeira câmera de fotografias instantâneas. A Polaroid em preto e branco foi criada em 1947, e a colorida em 1963<sup>12</sup>.



Figura 15: Máquina Polaroid<sup>14</sup>

Por volta de 1980, Eastman já tinha começado a comercializar dois modelos de câmeras dobráveis e, no ano seguinte, foram introduzidas as que podiam ser carregadas à luz natural. Apesar dos grandes progressos alcançados, Eastman ainda considerava os custos muito altos, conseguindo reduzi-los com a invenção do filme de rolo em cartucho, da chamada Kodak de bolso, em 1895. Ela era vendida por 5 dólares, e tinha dimensões bem menores: 5,7 cm x 5,7 cm x 7,8 cm, e tirava doze fotografias de 3,8 cm x 6,35 cm. Em 1897, um novo modelo que objetivava o aumento do tamanho das fotos surgiu, sendo também dobrável.

Para alcançar as pessoas de poder aquisitivo mais baixo, Eastman criou um modelo mais simples e barato, chamado de Bownie. A máquina era capaz de tirar fotos de qualidade, no tamanho de 6 cm x 6 cm, utilizando filme de rolo em cartucho. Seu custo era de 1 dólar, e esta pode talvez ser considerada a “*máquina mais célebre da história*” (BUSSELLE, 1979, p. 36). Com a fotografia ao alcance de toda a população, Eastman conquistava um novo mercado, que viria a alicerçar as áreas mais sofisticadas da fotografia. Nesta área, a primeira câmera composta por duas lentes objetivas, interligadas e de foco simultâneo, foi criada em

---

<sup>14</sup> <[http://picasaweb.google.com/lh/view?hl=pt-BR&q=surgimento%20polaroid&gs\\_sm=e&gs\\_upl=16649511677091116792618181014101116621211913-1.0.31410&bav=on.2,or.r\\_gc.r\\_pw.,cf.osb&biw=1252&bih=570&um=1&ie=UTF-8&sa=N&tab=wq#5672256408653871186](http://picasaweb.google.com/lh/view?hl=pt-BR&q=surgimento%20polaroid&gs_sm=e&gs_upl=16649511677091116792618181014101116621211913-1.0.31410&bav=on.2,or.r_gc.r_pw.,cf.osb&biw=1252&bih=570&um=1&ie=UTF-8&sa=N&tab=wq#5672256408653871186)> Acesso em 13 de dezembro de 2011.



1880 por R. & J. Beck, e em 1888 S. D. McKellen criou a primeira máquina reflex, na qual o espelho era automaticamente deslocado durante a exposição. Com isso, desde o começo do século XX, imperaram o aperfeiçoamento e o refinamento em detrimento de novas invenções.

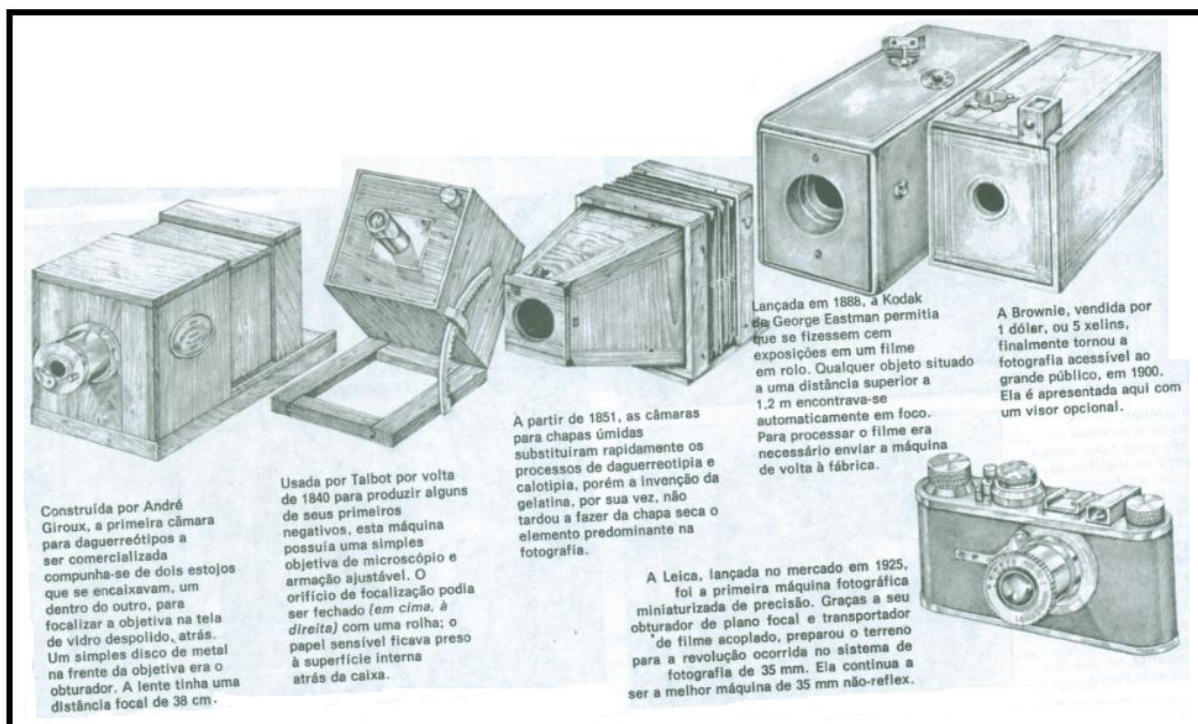


Figura 16: A evolução da máquina fotográfica (adaptado de BUSSELLE, 1979, p. 32).

No final dos anos 1980 ocorreu o surgimento da fotografia digital, na qual a imagem é transformada em milhares de pulsos eletrônicos em um meio virtual, e a mesma pode ser armazenada em diversos tipos de mídia digital, como computadores, *pendrives*, cartões de memória, disquetes, CD-Rom, etc. Deste modo, imediatamente após a produção de uma fotografia digital, a mesma pode ser transmitida via satélite, por meio de um computador portátil ou telefone celular, proporcionando uma rapidez na comunicação que não é disposta pela fotografia analógica, que depende de revelação em laboratório<sup>15</sup>.

A maioria dos equipamentos digitais são automatizados, não permitindo o controle manual das ações e, apesar da existência dos equipamentos não-automatizados, os primeiros são mais economicamente viáveis à população. Uma das diferenças dos equipamentos digitais, se comparados aos analógicos, é a comum não utilização do visor da câmera para

<sup>15</sup> OLIVEIRA, E. M. Da fotografia analógica à ascensão da fotografia digital. *Communicare*, 5, 1, p. 161-164, 2005.

fotografar, já que em muitas máquinas existe a opção da visualização da imagem através da tela de cristal líquido presente na parte de trás da mesma<sup>14</sup>.

A grande evolução do processamento digital das imagens foi a possibilidade de tratamento e transmissão destas no próprio local em que foram tiradas, o que modificou completamente o compartilhamento de informações, que foi também intensificado pelo advento da internet. As coberturas jornalísticas se tornaram mais rápidas e passaram a cobrir um número maior de acontecimentos<sup>14</sup>. Com o surgimento das redes sociais, as pessoas passaram a compartilhar instantaneamente fotos de eventos nos quais estão presentes. A própria área de publicidade e propaganda foi modificada, na qual produtos e serviços que almejam ser vendidos pelas empresas são fotografados e recebem tratamento para melhorar seu aspecto, além da divulgação dos mesmos conseguir atingir um maior número de pessoas, que acabam sendo, devido a este processo, mais facilmente convencidas a comprá-los.

Sendo assim, é possível observar que o processo de surgimento e evolução da fotografia foi dispendioso e complexo, porém muito rico por colaborar com o desenvolvimento de várias ciências, como a Química, a Física e a Matemática, em conjunto com seu desenvolvimento, contribuindo também para a evolução da tecnologia e influenciando a cultura mundial.

### **3. Sistemas sensíveis à radiação<sup>16</sup>:**

Um sistema de formação de imagem, para ser eficiente, necessita ser sensível à radiação, que deve alterar o mecanismo reacional do sistema, podendo ser obtida direta ou indiretamente. A imagem formada está relacionada com a área na qual a radiação afeta o sistema, e é produzida conforme a variedade da composição da radiação recebida pelo mesmo. O produto final da reação precisa ser razoavelmente estável, além de ser retido na superfície do material que servirá de base para a imagem pelo maior período de tempo possível. Preferivelmente, o sistema deve ser atóxico, simples e econômico, e o resultado final de seu uso dita a escala em que os fatores explicitados acima se aplicam. Neste tópico, são contemplados alguns destes sistemas.

---

<sup>16</sup> O conteúdo dos tópicos 3 a 12, bem como de seus subtópicos, foi baseado no livro “Photography – Its Materials and Processes” (NEBLETTE, 1962).

### 3.1 – Processos com prata:

Sais de prata, tanto orgânicos quanto inorgânicos, particularmente haletos de prata, exibem sensibilidade à radiação ultravioleta e aos comprimentos de onda inferiores do espectro visível. É possível, também, sensibilizar estes sistemas com outros comprimentos de onda. Estes sais podem ser reduzidos à prata metálica pela ação direta da radiação, por meio de um processo conhecido como fotólise. Sais orgânicos de prata, como o citrato de prata, são utilizados em emulsões de impressão (*printing-out*<sup>17</sup>) para a produção direta da imagem. Os haletos são geralmente incorporados em emulsões suficientemente sensíveis para formar um produto invisível ou uma imagem latente que pode então ser desenvolvida para produzir uma imagem visível de prata. Este último é um exemplo de um sistema indireto, conhecido como *developing-out*<sup>18</sup>.

Emulsões de molibdato de prata, azida de prata e tungstato de prata tem sido preparados e suas propriedades investigadas (TOMODA<sup>19</sup>, apud. NEBLETTE, 1962. p. 146). Em geral, estas emulsões reagem muito vagorosamente, sendo sensíveis, respectivamente, aos comprimentos de onda mais energéticos do ultravioleta, aos comprimentos de onda do espectro visível e aos raios gama (QUADRO 1).

*QUADRO 1: Relação entre os compostos de prata e sua sensibilidade aos diferentes tipos de radiação*

Considerando que a prata na forma catiônica é solúvel em água e que, para que haja a formação da imagem faz-se necessário que a mesma sofra redução, recebendo elétrons do contra-íon aniônico, para que possa transformar-se em prata metálica, insolúvel em água e capaz de depositar-se sobre a superfície do material que servirá de base para a imagem, propomos as equações balanceadas a seguir:

Molibdato de prata:  $\text{Ag}_2\text{MoO}_4$

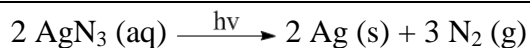
$$\text{Ag}_2\text{MoO}_4(\text{aq}) \xrightarrow{h\nu} 2 \text{Ag}(\text{s}) + \text{MoO}_2(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g})$$

Azida de prata:  $\text{AgN}_3$

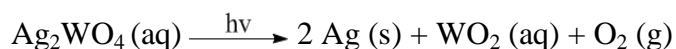
<sup>17</sup> *Printing-out*: método de impressão no qual a imagem torna-se inteiramente visível pela ação direta da luz, sem que haja a utilização de quaisquer compostos químicos. <[www.thefreedictionary.com/Printing+out](http://www.thefreedictionary.com/Printing+out)> Acesso em 03 de fevereiro de 2012.

<sup>18</sup> *Developing-out*: método de impressão no qual a imagem torna-se inteiramente visível pela ação indireta da luz, mediante a utilização de haletos de prata e de outros compostos químicos, gerando uma imagem monocromática.

<sup>19</sup> Tomoda, *J. Soc. Sci. Phot. Japan* **22**, No. 2, 78-82 (Junho de 1959). Tomoda e Kawasaki, *Battelle Tech. Rev.* **8**, 146<sup>a</sup> (março de 1959).



Tungstato de prata:  $\text{Ag}_2\text{WO}_4$



Para a ocorrência das reações representadas pelas equações acima, é preciso que as mesmas sejam catalisadas pela radiação. Porém, para que tais reações sejam processadas de maneira eficaz, o tipo de radiação escolhida para catalisar cada reação deve ser a que mais sensibilize cada sistema. Sendo assim, a azida de prata, por ser instável à temperatura ambiente, necessita de comprimentos de onda com capacidade ionizante menos energéticos, como os do espectro visível, pois tal radiação já é suficiente para que a reação se processe.

O tungstato de prata, entretanto, é o composto que necessita dos comprimentos de onda mais energéticos, fornecidos pelos raios gama, pois além de estável à temperatura ambiente, o tungstênio possui maior energia de ionização e maior eletronegatividade. Sendo o tungstênio o agente redutor, estes dois últimos fatores tornam mais difícil a transferência de seus elétrons de valência para a prata na forma catiônica, o que justifica a catálise da reação pelos raios gama.

O molibdato de prata deve ser exposto aos comprimentos de onda mais energéticos do ultravioleta, uma vez que é estável à temperatura ambiente e o molibdênio possui menor energia de ionização e menor eletronegatividade que o tungstênio, não sendo necessária tanta energia para a transferência de seus elétrons de valência para a prata na forma catiônica.

Radiações de comprimentos de onda inferiores aos do visível não podem ser utilizados neste tipo de reação (fotólise) por se tratarem de radiações não-ionizantes.

### 3.2 – Processos com ferro:

A fotólise do íon férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ) para o íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ) constitui a base de vários processos ferrosos. Dentre eles, os processos típicos de impressão em cor azul envolvem a redução do *ferric ammonium citrate-potassium ferricyanide* (FIGURA 17). Quando o sistema é processado em água, o complexo de ferrocianetoférrico ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ) resultante, de cor azul da Prússia, forma a imagem. O cianótipo, ou impressão positiva em azul, é formado a partir do revestimento do papel, o qual servirá de base para a imagem, com uma mistura férrica mais sensível à radiação. Em seguida, o papel será exposto à tal radiação e processado

em uma solução de ferricianeto de potássio, que irá produzir o complexo de ferricianeto ferroso ( $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ ), de cor azul de Turnbull.

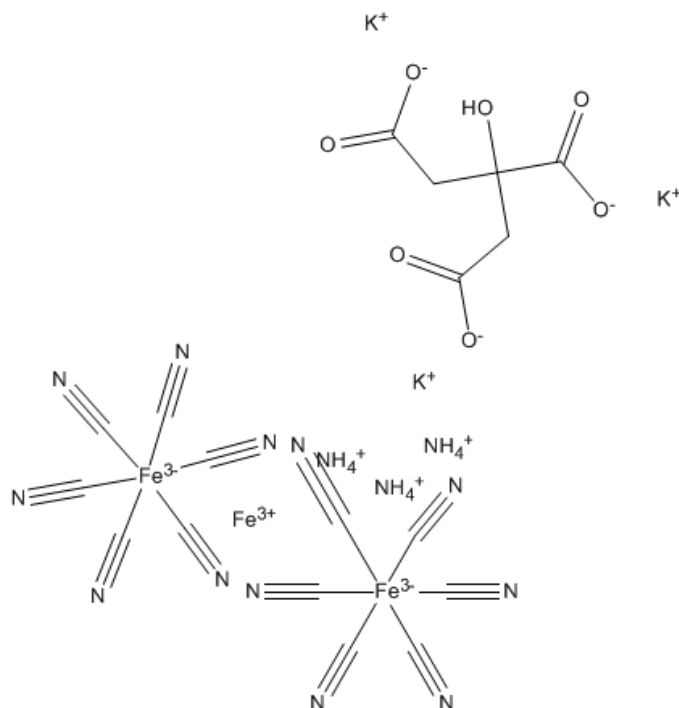


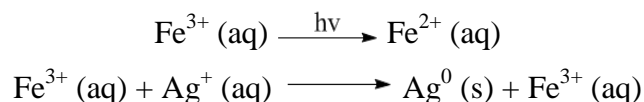
Figura 17: Ferric ammonium citrate-potassium ferricyanide<sup>20</sup>

A resposta fotolítica do íon férrico também tem sido utilizada na formação de imagens metálicas, quando o íon ferroso reage com os cátions apropriados. Papéis recobertos com compostos de ferro e de prata tem sido utilizados, ainda, para a produção de imagens de prata. O Van Dyke<sup>21</sup>, bem como a kalitipia<sup>22</sup>, são processos nos quais ocorrem as reações abaixo representadas:

<sup>20</sup> CAMBRIDGESOFT. ChemDraw Ultra 10.0. Cambridge: University of Cambridge, 2005. Programa.

<sup>21</sup> Van Dyke: processo também conhecido como marrom van Dyke, emprega citrato férrico juntamente a nitrato de prata para sensibilizar o papel no qual a imagem será formada, proporcionando imagens em tons marrons que lembram as obras feitas pelo pintor flamenco Anton Van Dyck nos anos de 1600. Langford, M. Manual del laboratorio fotográfico. Madrid: Hermann Blume Ediciones, 1981. p. 323-324.

<sup>22</sup> Kalitipia: processo que emprega oxalato férrico juntamente a nitrato de prata para sensibilizar o papel no qual a imagem será formada, proporcionando imagens em diferentes tonalidades: sépia, marrom, azul e preto, dependendo do agente químico revelador utilizado. Langford, M. Manual del laboratorio fotográfico. Madrid: Hermann Blume Ediciones, 1981. p. 329-331.



É importante ressaltar que, nesta última equação, a reação ocorre mediante a combinação dos íons prata com compostos férricos. Por estes processos se tratarem, basicamente, de processos de impressão, é possível inferir que tais compostos férricos servem apenas para realizar alterações na coloração da imagem final, ou para complexarem com a prata metálica. Esta inferência possibilita a explicação do fato de o número de oxidação dos íons ferro não variar no decorrer da reação, o que indica que não há participação efetiva dos mesmos na reação. Reações similares às reações com íons prata e compostos férricos combinados foram observadas por pesquisadores da década de 1980, porém com a utilização de íons de platina e paládio em substituição aos íons prata.

### **3.3 – Processos com cromo:**

A ação da radiação em compostos com cromo não é completamente conhecida. Todavia, a redução do  $\text{Cr}^{6+}$  ao  $\text{Cr}^{3+}$ , que ocorre mediante a exposição do primeiro à radiação, forma um complexo que solidifica colóides, como gelatina, albúmen (clara de ovo) e cola. Os colóides protéicos são geralmente sensibilizados com dicromato de potássio e expostos à radiação ultravioleta ou aos comprimentos de onda mais curtos do espectro visível. Em seguida, água morna é adicionada ao sistema, aumentando a resistência do  $\text{Cr}^{3+}$  à solubilidade na mesma. Isto ocorre de maneira suficiente a possibilitar que a porção coloidal exposta à radiação, na qual ocorre a redução do  $\text{Cr}^{6+}$  ao  $\text{Cr}^{3+}$ , permaneça retida no material utilizado como base para a imagem, enquanto a parte coloidal não exposta à radiação, na qual não ocorre a redução do  $\text{Cr}^{6+}$ , que permanece portanto nesta forma, solúvel em água morna, seja removida.

O fato de a combinação de prata e dicromato solidificar gelatina foi descoberto em 1899 por Howard Farmer, formando desde então a base destes processos de formação de imagem. A maioria das aplicações de sistemas coloidais com dicromato são utilizadas para a produção de placas para reproduções litográficas.

### 3.4 – Processos com compostos diazo:

Os processos envolvendo compostos diazo tem como base a utilização de pigmentos incolores contendo o cromóforo<sup>23</sup>  $-N=N-$  (grupo diazo) e de estruturas orgânicas. Diazos utilizados na produção de diazótípos<sup>24</sup> são selecionados por sua capacidade de reagir com a radiação e de se agruparem com outra molécula, produzindo uma imagem visível. Geralmente, os diazos são derivados de compostos fenólicos e a sensibilidade dos pigmentos fica situada na faixa entre o ultravioleta e o violeta do espectro visível.

Quando uma molécula de diazônio<sup>25</sup> é exposta à radiação, a mesma é decomposta, havendo o desprendimento de gás nitrogênio da molécula. O produto gerado é relativamente incolor, sendo inativo ao longo do processo. Um agrupamento “diazó-molécula” reage com a molécula de diazônio não exposta á radiação, produzindo um pigmento visível. Esta reação leva à sensibilização de materiais pela utilização de compostos diazo, e pode ocorrer de dois modos diferentes.

O “processo úmido” contém um revestimento de um composto diazo que é decomposto pela radiação, e o agrupamento “diazó-molécula” forma um pigmento nas áreas não expostas a ela. O “processo seco” contém um revestimento que contempla tanto o composto diazo quanto o agrupamento “diazó-molécula” (ou seja, o revestimento é composto por ambos) em meio ácido, o que protege o sistema de uma pré-exposição do acoplamento à radiação. A reação com a radiação é idêntica a do “processo úmido”, e o pigmento visível é produzido pelo acoplamento durante a aplicação de uma base neutralizadora moderada, como os vapores de amônia.

O método de formação da imagem com diazônio metálico é uma aplicação especial do sistema diazo, diferindo no que diz respeito à formação da imagem latente. O desenvolvimento da imagem deve ser realizado imediatamente após a exposição. Neste processo, um material é revestido com um composto diazônio e um sal de mercúrio. A

---

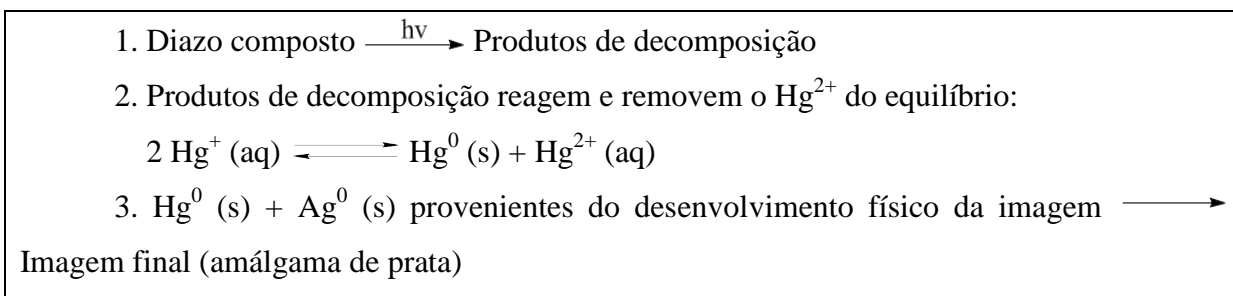
<sup>23</sup> Cromóforo: grupo químico capaz de absorver seletivamente a radiação luminosa, resultando na coloração de certos compostos orgânicos. <<http://www.thefreedictionary.com/chromophore>> Acesso em 05 de fevereiro de 2012.

<sup>24</sup> Diazótipo: fotografia ou fotocópia produzida sobre uma superfície (como o papel) por meio do revestimento desta superfície com uma solução contendo um composto diazo, que sofre decomposição na porção exposta à radiação luminosa e, na parte não exposta, é convertido em uma imagem colorida formada por meio da utilização de uma solução alcalina ou amônia gasosa. <<http://www.merriam-webster.com/dictionary/diazotype>> Acesso em 05 de fevereiro de 2012.

<sup>25</sup> Diazônio: composto contendo o grupo  $N_2^+$  ( $R-\overset{\oplus}{N}\equiv N$ ), no qual R é um radical. CLAYDEN, J.; GREEVS, N.; WARREN, S.; WOTHERS, P. Organic Chemistry. Nova Iorque: Oxford University Press Inc., 2001. p.125

exposição do sistema à radiação, cujo pico de sensibilidade é aproximadamente de 3900Å a 5000Å no espectro visível, decompõe a molécula diazo, e seus subprodutos causam a redução dos sais de mercúrio para mercúrio metálico. A imagem invisível de mercúrio passa a ser visível com o uso de um desenvolvedor físico.

Em resumo,



#### 4. Emulsão fotográfica:

A emulsão fotográfica consiste de cristais de haleto de prata em gelatina ou em um polímero sintético. Não se trata, de fato, de uma emulsão, mas sim de uma dispersão de haleto de prata na forma cristalina. As emulsões de negativos são constituídas por brometo de prata contendo uma pequena porcentagem de iodeto de prata, e as emulsões em papel consistem em cloreto de prata ou em uma combinação de cloreto de prata e brometo de prata.

Nas emulsões de negativos os cristais variam em tamanho, de submicroscópicos a um máximo de 3 a 5 microns, e constituem de 30% a 40% da massa total da emulsão. Estes cristais não são compostos por haleto de prata puro, mas por misturas de haleto de prata com pequenas quantidades de sulfeto de prata, prata coloidal e gelatina. Apesar de tanto o brometo de prata quanto o cloreto de prata cristalizarem em uma estrutura cúbica, os cristais variam consideravelmente de forma, podendo ser triangulares, hexagonais, quase esféricos ou semelhantes a uma agulha.

Cada cristal atua individualmente, em se tratando de exposição e desenvolvimento da imagem, exceto quando em contato efetivo com outro cristal, o que ocorre frequentemente em emulsões de negativos mas raramente em emulsões em papel. Apesar da sensibilidade do cristal aumentar com o tamanho, existem diferenças na sensibilidade de cristais de mesmo tamanho. Sendo assim, as propriedades de uma emulsão são determinadas pela soma total das propriedades dos cristais que a compõem.



#### 4.1 – Gelatina:

A gelatina é mais que um meio para segurar os cristais no lugar sobre um vidro, filme ou papel. Ela serve para regular os tamanhos dos cristais formados quando o haleto de prata é precipitado de soluções de nitrato de prata e um haleto, como o brometo de potássio, segundo a equação:



A gelatina não é um composto químico com estrutura definida, sendo pertencente ao grupo das proteínas. Suas moléculas são originadas de aminoácidos residuais em cadeias, com conexão entre um grupo ácido de um grupamento amino e um grupo básico adjacente.

As cadeias são longas, possuindo entre 250 e 500 unidades de aminoácidos, mas esse número não é constante. As moléculas contêm tanto o grupo amino ( $-\text{NH}_2$ ) quanto o grupo ácido carboxílico ( $-\text{COOH}$ ), o que confere propriedades tanto ácidas quanto básicas à gelatina, que possui portanto um caráter anfótero. Em uma solução com altas concentrações de íons hidrogênio ( $\text{H}^+$ ), o grupo amino adiciona íons hidrogênio para formar grupos  $\text{NH}_3^+$ , deixando a molécula positivamente carregada. Quando a concentração de íons hidrogênio é baixa, o grupo  $-\text{COOH}$  ioniza para  $-\text{COO}^-$ , e a molécula se torna negativamente carregada. Em algumas concentrações particulares de íons hidrogênio, no chamado ponto isoeletrico, a molécula não possui carga. A regulação do tamanho dos cristais de haleto de prata precipitados deve-se justamente às cargas adquiridas nas moléculas constituintes da gelatina, como pode ser observado a seguir:

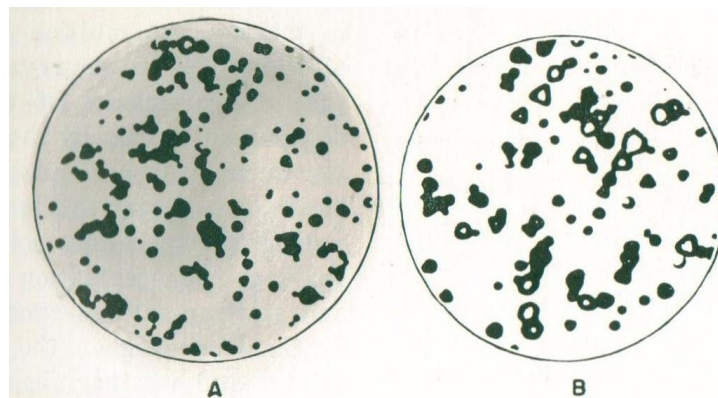


Figura 18: Distribuição de tamanho dos cristais de haleto de prata (A) em uma emulsão positiva lenta e (B) em uma emulsão negativa rápida (adaptado de NEBLETTE, 1962, p.155)

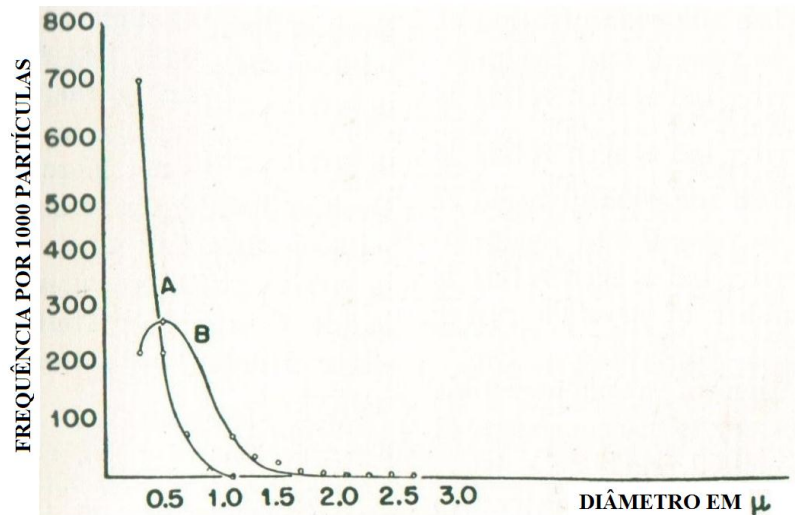


Figura 19: Gráfico de distribuição de tamanho dos cristais de haleto de prata (A) em uma emulsão positiva lenta e (B) em uma emulsão negativa rápida (adaptado de NEBLETTE, 1962, p.155)

## 5. Fabricação e propriedades de filmes, chapas e papéis:

Para serem apropriados para utilização, os materiais para a base fotográfica precisam cumprir certos requisitos para que os resultados obtidos mediante sua utilização sejam satisfatórios. Dentre estes requisitos estão:

### a) Requisitos ópticos:

- Transparente e opticamente homogêneo;
- Livre de turbidez e imperfeições visíveis;
- Sem cor (exceto quanto é necessária proteção antihalação);

### b) Requisitos químicos:

- Quimicamente estável;
- Inerte a emulsões altamente sensíveis;
- Não ser afetado por compostos químicos fotográficos;
- Resistente à umidade;

### c) Requisitos físicos:

- Forte, duro e firme, mas não quebradiço;
- Rígido, mas também flexível;
- Resistente a rasgos;
- Livre de ondulações, dobras, etc;
- Dimensionalmente estável;

d) Requisitos térmicos:

- Alta temperatura de amolecimento;
- Queima lenta.

Devido ao fato de estes requisitos serem bastante específicos é que relativamente poucos materiais têm sido provados práticos para atuarem como base fotográfica. Por muitos anos somente certos tipos de ésteres celulósidos foram utilizados, mas posteriormente vários filmes compostos por resinas sintéticas constituídas de polímeros de alta densidade mostraram-se também úteis.

### 5.1 – Celulose:

A celulose é encontrada em fibras de algodão, polpa de madeira (utilizada na fabricação de papel) e em outros materiais de ocorrência natural. As formas mais puras da celulose possuem composição empírica correspondente a  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . A molécula de celulose consiste em uma longa cadeia de unidades de glicose unidas por ligações oxigeno glicosídicas do tipo 1-4. De acordo com Haworth<sup>26</sup>, a fórmula estrutural da celulose é:

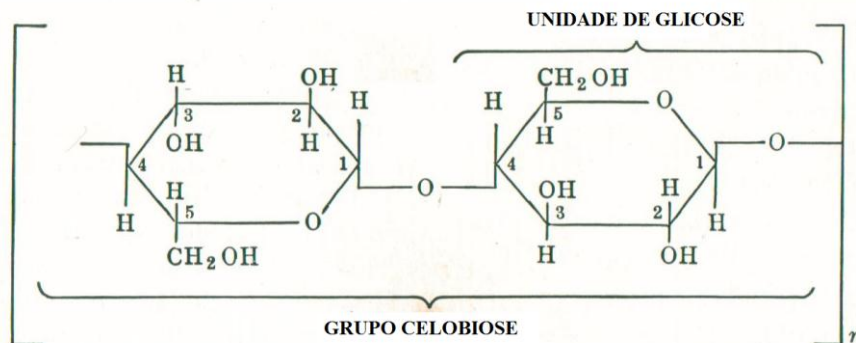


Figura 20: Fórmula estrutural da celulose (adaptado de NEBLETTE, 1962, p.162)

Staudinger<sup>27</sup> descobriu que o grau de polimerização do algodão, enquanto unidades de glicose, é de aproximadamente 750 unidades, e considerando que cada unidade de glicose tenha uma massa equivalente a 162u, a massa molecular para a celulose do algodão é da ordem de 120.000u. É importante notar, ainda, que cada unidade de glicose na molécula de celulose contém três grupos hidroxila, que podem ser esterificados.

<sup>26</sup> Haworth, *J. Soc. Dyers and Colorists* **50**, Jubilee issue.

<sup>27</sup> Staudinger and Jurish, *Kunstseide* **21**, (1) 6-9 (1939).

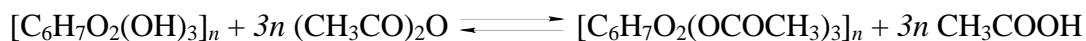
## 5.2 – Nitrato de celulose:

Se a celulose for tratada com uma mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico, será obtido o nitrato de celulose. A celulose contendo dois grupos nitrato e uma fração por unidade de glicose (11 para 12,4% de nitrogênio) é conhecida como piroxilina e foi utilizada como o primeiro filme fotográfico flexível, introduzido em 1889. Ela possui excelentes propriedades físicas, mas possui pouca estabilidade química<sup>28</sup> e alta chance de combustão<sup>29</sup>. Por estas razões, foi gradualmente substituída por bases fotográficas “mais seguras”, feitas de acetato de celulose e outros ésteres de celulose de combustão mais lenta entre 1930 e 1950.

Apesar de filmes com nitrato celulóide não serem mais fabricados nos Estados Unidos pelos idos de 1964, ainda eram feitos alguns tipos destes da Europa e na Ásia. Ainda por volta desta data existiam consideráveis quantidades de filmes de nitrato celulóide processados estocados, constituindo um grande perigo de incêndio. Devido a isto, tais filmes precisavam ser frequentemente inspecionados e, quando fosse observada a descoloração do amarelo ou o odor de ácido nítrico fosse detectado, eles deveriam ser copiados em filmes mais seguros e destruídos<sup>30,31</sup>.

## 5.3 – Diacetato de celulose:

Ésteres orgânicos de celulose são preparados comercialmente por meio do tratamento da celulose com uma mistura de anidrido acético como agente esterificante, um ácido orgânico como diluente e um ácido inorgânico como catalisador<sup>32,33</sup>. Já o acetato de celulose é produzido por meio do tratamento de fibras de algodão ou polpa de madeira com uma mistura de anidrido acético, ácido acético glacial e um catalisador, como o ácido sulfúrico.



Hidrolisando parcialmente o triacetato primeiramente formado com ácido acético e água, o produto obtido contém de 38% a 40% de acetil, ou aproximadamente dois grupos

<sup>28</sup> Hill e Weber, *J. Soc. Mot. Pict. Eng.* **27**, 677 (1936).

<sup>29</sup> Nuckolls and Matson, *J. Soc. Mot. Pict. Eng.* **27**, 657 (1936).

<sup>30</sup> Cummings, Hutton and Silfin, *J. Soc. Mot. Pict. and Tel. Eng.* **54**, 268 (1950).

<sup>31</sup> Calhoun, *J. Bio. Phot. Assoc.* **21**, No. 3, 1 (1953).

<sup>32</sup> Malm, Tanghe and Laird, *J. Ind. & Eng. Chem.* **38**, 77 (1946).

<sup>33</sup> Malm and Tanghe, *J. Ind. & Eng. Chem.* **47**, 995 (1955).

acetil e meio por unidade de glicose. Este produto é frequentemente chamado de diacetato de celulose, sendo solúvel em acetona e formando filmes estáveis sob evaporação.

O filme de diacetato de celulose foi utilizado comercialmente antes da Primeira Guerra Mundial, mas seu uso não se difundiu até 1922, quando foi introduzido o filme amador de 16mm, para o qual uma base de combustão lenta e mais segura era essencial. Seu uso cresceu até os anos de 1940, mas então decresceu com a disponibilidade de novos tipos mais seguros de bases para filmes. As duas maiores desvantagens do diacetato de celulose eram sua menor resistência à umidade do que os outros ésteres celulósicos – o que significa que filmes feitos dele eram menos dimensionalmente estáveis – e sua inferioridade em determinadas propriedades físicas, como força de tensão e flexibilidade.

#### **5.4 – Mistura de ésteres celulósicos:**

Ácidos orgânicos de ésteres celulósicos, como o acetato de celulose, foram utilizados pela primeira vez em 1931 na fabricação de bases mais seguras para filmes. O propionato de celulose e o butirato de celulose são de mais difícil fabricação do que o acetato de celulose, e sofrem das desvantagens de maciez e baixa força. Todavia, a mistura dos ésteres acetato propionato de celulose e acetato butirato de celulose origina produtos com propriedades físicas melhoradas se comparadas com as do diacetato de celulose, além de serem de mais fácil fabricação do que o propionato de celulose ou o butirato de celulose<sup>34</sup>. Esta mistura de ésteres é produzida por meio da inclusão de ambos os componentes acila no banho de esterificação, na forma de ácidos ou anidridos.

As propriedades da mistura destes ésteres celulósicos dependem:

- a) dos grupos acila presentes;
- b) da taxa de acetil em relação a de propionil ou butiril;
- c) do grau de esterificação ou, inversamente, do grau de hidrólise;
- d) do comprimento da cadeia celulósica<sup>35</sup>.

A figura abaixo mostra os acetato-butiratos de maior interesse na indústria fotográfica. A maior vantagem da mistura de ésteres celulósicos enquanto bases para filmes, em comparação com o diacetato de celulose, é a maior resistência à umidade, o que significa

---

<sup>34</sup> Clarke and Malm, U.S.P. 2,048,685 (1936).

<sup>35</sup> Malm, Fordyce and Tanner, *J. Ind. & Eng. Chem.* **34**, 430 (1942).

melhor estabilidade dimensional. A flexibilidade também é melhorada em relação aos outros tipos mencionados de bases de diacetato.

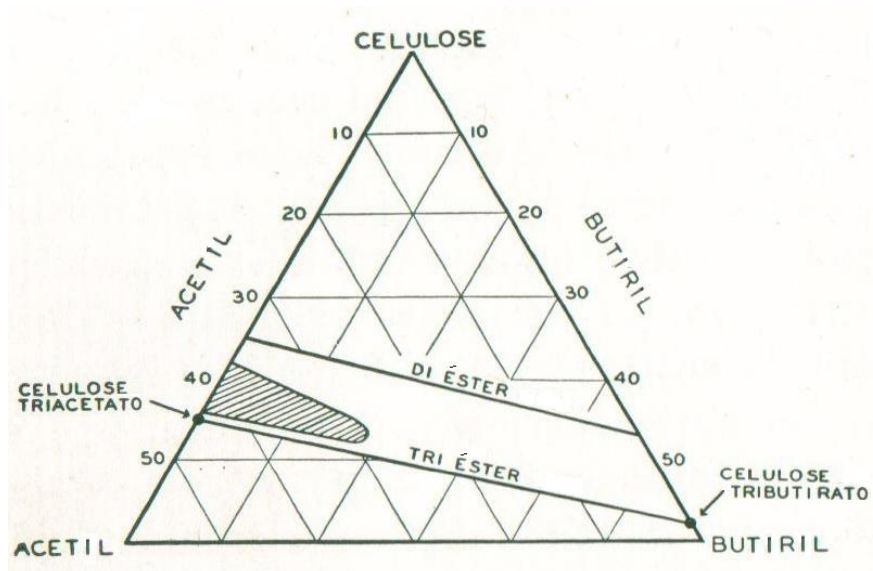


Figura 21: Diagrama de composição para ésteres mistos de celulose dos ácidos acético e butírico, ilustrando o uso destes como base para filmes (adaptado de NEBLETTE, 1962, p.164)

### 5.5 – Triacetato de celulose:

O triacetato de celulose vem a ser o acetato de celulose totalmente esterificado, contendo três grupos acetil por unidade de glicose (44,8% de acetil), sendo produzido do mesmo modo que o diacetato, com exceção de que a hidrólise é interrompida em uma etapa anterior. Este material é muito superior ao diacetato de celulose em termos de resistência à umidade, e tem melhor força e rigidez se comparado tanto ao diacetato de celulose quanto à mistura de ésteres celulósicos<sup>36</sup>. O cloreto de metileno é praticamente o único solvente para o triacetato de celulose, mas não se encontrava disponível comercialmente em quantidades e preço aceitáveis desde o fim da Segunda Guerra Mundial. Esta dificuldade atrasou o uso do triacetato de celulose como base para filmes por vários anos.

Por volta de 1948, um “triacetato” de celulose contendo 43% a 44% de acetil, menos delicado que o triacetato teórico, entrou em uso como base para filmes nos Estados Unidos<sup>37</sup>. Esta redução da quantidade de acetil em relação à quantidade teórica foi necessária para que

<sup>36</sup> Malm, Mench, Kendall and Hiatt, *J. Ind. & Eng. Chem.* **43**, 688 (1951).

<sup>37</sup> Fordyce, *J. Soc. Mot. Pict. Eng.* **51**, 331 (1948).

fosse possível obter a solubilidade desejada. Outro tipo semelhante de triacetato de celulose era fabricado na década de 60 na Europa e Ásia.

O triacetato de celulose proporcionou pela primeira vez uma base segura para filmes, tendo rigidez suficiente para a fabricação de filmes de 35mm com figuras em movimento para uso em teatros, sendo utilizado, ainda, em diversos filmes de rolo e de lâmina. A introdução deste material no mercado permitiu que a fabricação de bases para filmes com nitrato fossem descontinuadas nos Estados Unidos.

### **5.6 – Resinas sintéticas:**

Apesar de alguns ésteres celulóides serem melhores do que outros como base para filmes, suas características de absorção à umidade resultam em mudanças dimensionais nos mesmos. Conseqüentemente, existe uma busca acerca de várias resinas sintéticas para a criação de um material plástico que não seja afetado pela água e atinja, ainda, os outros requisitos essenciais para uma base para filmes fotográficos.

Os materiais conhecidos até a década de 60 eram de difícil fabricação enquanto filmes transparentes ou então apresentavam outros problemas. As resinas sintéticas mais utilizadas comercialmente como filme desde então incluem o acetato de policloreto de vinila, o poliestireno e poliésteres, como o polietileno tereftalato e o bisfenol-A policarbonato.

#### **5.6.1 – Acetato de policloreto de vinila:**

O acetato de policloreto de vinila (PVA) rígido contendo aproximadamente 90% de cloreto de vinila e 10% de acetato de vinila como um extensão muito limitada para filmes de arte gráfica dimensionalmente estáveis entre 1945 e 1955. Estes filmes não contêm solventes ou plastificantes, sendo produzidos por calandramento<sup>38</sup> entre rolos quentes. O PVA é bastante resistente à umidade, mas sofre de uma baixa temperatura de amaciamento, de cerca de 70°C, e de fragilidade. Porém, a maior dificuldade do uso deste material é sua indisponibilidade em uma forma límpida e transparente em comprimentos contínuos, sendo disponível apenas como uma superfície áspera, originária do processo de calandramento.

---

<sup>38</sup> Calandramento: processo no qual é utilizado um conjunto de cilindros, chamado de calandra, destinados a acetinar ou lustrar papel ou tecidos. A calandra também pode ser entendida como uma máquina utilizada para curvar ou desempenar chapas de metal (*in* <<http://www.dicio.com.br/calandra/>> Acesso em 02 de outubro de 2012).

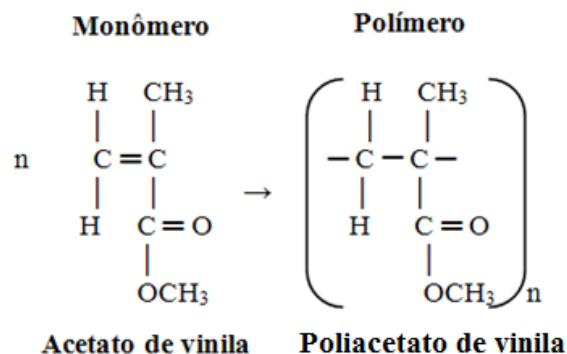


Figura 22: Reação de polimerização do acetato de vinila<sup>39</sup>

### 5.6.2 – Poliestireno:

O poliestireno não é uma resina sintética muito nova. Na verdade, ele vem sendo utilizado na moldagem de conjuntos de artigos de cozinhas, brinquedos e outros numerosos artigos desde 1935. A polimerização do estireno ocorre por meio de seu aquecimento isoladamente ou com o uso de catalisadores, conforme figura abaixo:

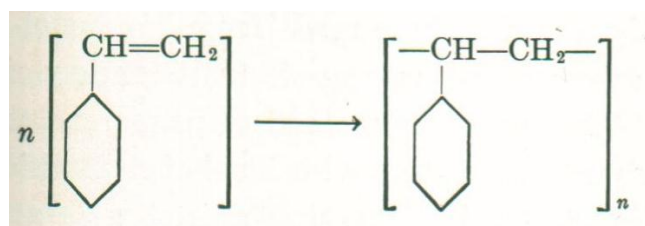


Figura 23: Polimerização do estireno (NEBLETTE, 1962, p.165)

Polímeros comerciais contêm de 500 a 2000 unidades monoméricas, que correspondem a massas moleculares de 50.000u a 200.000u. Apesar de o poliestireno ser solúvel em diversos solventes, não é prático transformá-lo em filme a partir de uma solução. Na sua forma inicial, o poliestireno é um plástico um tanto quanto frágil e um pouco inadequado para uso como base para filmes. Todavia, foi descoberto que ocorre uma notável melhoria em sua flexibilidade se uma lâmina de poliestireno for biaxialmente orientada por estiramento em ambas as direções enquanto o mesmo se encontrar aquecido<sup>40</sup>.

O poliestireno orientado tem sido utilizado como base especialmente para filmes de arte gráfica desde 1954, devido a sua melhoria de estabilidade dimensional. Ele possui

<sup>39</sup> Adaptado de <[www.mundoeducaçao.com.br/quimica/polimero-pva.htm](http://www.mundoeducaçao.com.br/quimica/polimero-pva.htm)> Acesso em 21 de setembro de 2012.

<sup>40</sup> Bailey, *India Rubber World* **118**, 225 (1948).



excelente resistência à umidade e propriedades físicas adequadas para a maioria dos filmes de lâmina. Entretanto, a base de poliestireno não tem sido utilizada para filmes aéreos ou filmes com figuras em movimento, particularmente por causa de sua resistência a rasgos e suas características de força sob tensão. O poliestireno é também suscetível a estresse excessivo<sup>41</sup>, sensibilidade esta que é aumentada, por exemplo, por certos solventes de limpeza. Ele também possui baixa temperatura de amaciamento (100°C), mas não tão baixa quanto a do PVA.

### 5.6.3 – Polietileno tereftalato:

O polietileno tereftalato (PET) é o único tipo de poliéster que foi utilizado primeiro como fibra e que é relativamente novo no campo de bases para filmes. O polímero foi descoberto por Whinfield e Dickson<sup>42,43</sup> em 1941, mas seu desenvolvimento comercial se tornou maior a partir da Segunda Guerra Mundial. Ele é produzido a partir do etilenoglicol e do dimetil tereftalato, por meio de troca intermolecular de ésteres e polimerização com eliminação de metanol<sup>44</sup>:

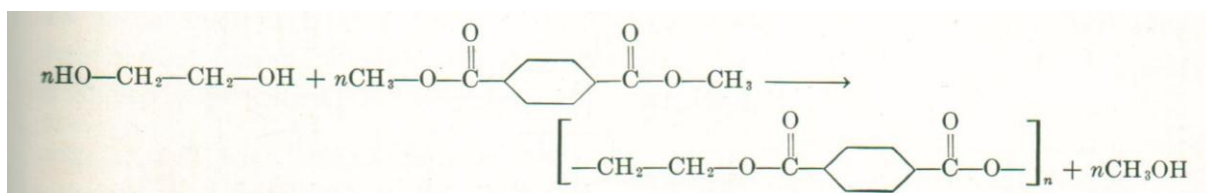


Figura 24: Reação de síntese do polietileno tereftalato (NEBLETTE, 1962, p.165)

Esta reação de policondensação, representada pela equação acima, requer um catalisador adequado e calor. No decorrer da reação, um constante aumento na viscosidade ocorre até que seja atingida a massa molecular desejada, de aproximadamente 25.000u.

O poliéster tereftalato é insolúvel nos solventes comuns, sendo portanto impraticável sua conversão em base para filmes por meio de fundição por solvente. Ao invés disto, ele é fundido a partir do ponto de fusão, como poliestireno. O polietileno tereftalato pode ser amorfo ou ter vários graus de cristalinidade, dependendo do aquecimento recebido no processo de produção. Ele funde a aproximadamente 260°C e, se rapidamente resfriado,

<sup>41</sup> Maxwell and Rahm, *J. Soc. Plastics Eng.* **6**, 7 (1950).

<sup>42</sup> B.P. 578,079 (1946). Também, Whinfield and Dickson, U.S.P. 2,465,319 (1949).

<sup>43</sup> Whinfield, *Nature* **158**, 930 (1946).

<sup>44</sup> Hudson, *British Plastics* **26**, 6 (1953).

mostra praticamente nenhuma cristalinidade. Se o PET for aquecido além de sua temperatura de transição de segunda ordem, que é de aproximadamente 80°C, ele cristaliza gradualmente a uma taxa que aumenta com a temperatura. Isto faz com que o PET se torne opaco e quebradiço. Todavia, excelentes propriedades físicas podem ser obtidas por orientação biaxial e aquecimento adequado<sup>43,45</sup>.

O filme de poliéster tereftalato surgiu comercialmente em 1955, encontrando um lugar útil na indústria de artes gráficas em aplicações nas quais a estabilidade dimensional é importante<sup>46,47</sup>. Ele também se mostrou vantajoso para filmes industriais que objetivavam a reprodução de desenhos mecânicos e mapas, não somente por causa de suas excelentes características de comportar grandes tamanhos, mas também por conta de sua grande dificuldade em rasgar, o que significa uma vida mais longa para grandes lâminas que precisam ser manuseadas com frequência. A proposta de uso do PET em filmes com figuras em movimento mais finos e em rolos maiores<sup>48</sup> não chegou a ser posta em prática por conta de problemas como ajuntamento<sup>49,50</sup> (solubilidade limitada) e estática (baixa condutividade elétrica).

#### 5.6.4 – Bisfenol-A policarbonato:

Outro poliéster utilizado como base para filmes é o bisfenol-A policarbonato, surgido na Alemanha em 1957. Um método de preparação do polímero é começar com o bisfenol-A, que é produzido na reação de fenol e acetona:

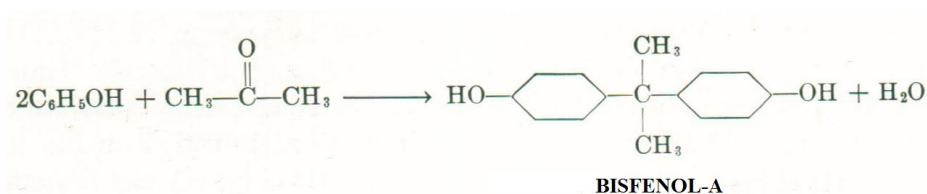


Figura 25: Reação de síntese do bisfenol-A (NEBLETTE, 1962, p.166)

<sup>45</sup> Amborski and Flierl, *J. Ind. & Chem.* **45**, 2290 (1953).

<sup>46</sup> Centa, *Photogram. Eng.* **21**, 539 (1955).

<sup>47</sup> Centa, *Proc. Tech. Assoc. Graphic Arts* **8**, 75 (1956).

<sup>48</sup> White, Gass, Meschter and Holm, *J. Soc. Mot. Pict. and Tel. Eng.* **64**, 674 (1955).

<sup>49</sup> Chambers and Holm, *J. Soc. Mot. Pict. and Tel. Eng.* **64**, 5 (1955).

<sup>50</sup> Upson, Meschter and Holm, *J. Soc. Mot. Pict. and Tel. Eng.* **66**, 14 (1957).

O bisfenol-A é, então, dissolvido em solução de hidróxido de sódio e tratado com gás fosgênio. Um policarbonato linear é obtido, tendo uma massa molecular maior que 150.000u:

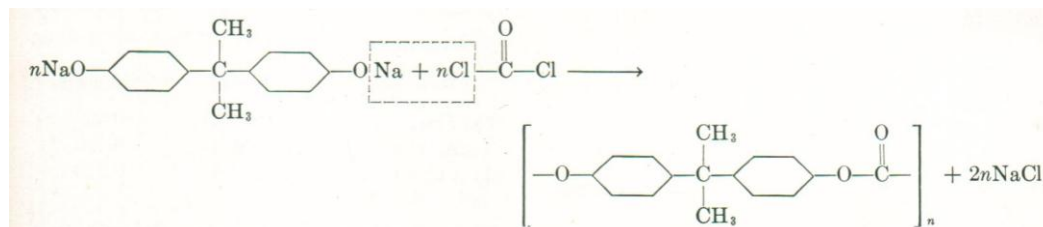


Figura 26: Reação de síntese de um policarbonato a partir do bisfenol-A (NEBLETTE, 1962, p.167)

O bisfenol-A policarbonato também encontrou aplicações no campo de plásticos moldados, por conta de sua alta resistência a impactos<sup>51</sup>. Ele possui algumas das vantagens do polietileno tereftalato para base de filmes – baixa absorção de umidade e dificuldade em rasgar – e, adicionalmente, é solúvel em cloreto de metileno. Portanto, ele pode ser fundido a partir de solventes do mesmo modo que os filmes de ésteres de celulose. O policarbonato também pode ser moldado a partir do ponto de fusão, se desejado. Propriedades úteis podem ser obtidas sem orientação biaxial, porém a alta força do PET não pode ser alcançada.

A base de bisfenol-A policarbonato tem sido utilizada, em uma extensão limitada, para filmes de artes gráficas por conta de sua estabilidade dimensional com respeito à humanidade. Entretanto, ele possui a rigidez e o baixo coeficiente térmico do polietileno tereftalato.

## 6. Haleto de prata – Mecanismo de exposição e imagem latente:

A utilidade dos materiais fotográficos atuais é resultado do comportamento individual das minúsculas partículas de haleto de prata que estão contidas nas emulsões fotográficas. Em muitos casos, estas partículas são extremamente sensíveis à luz e armazenam o efeito de uma pequena quantidade de luz excedente. O efeito da luz armazenada é conhecido como **imagem latente**. Este efeito é tão pequeno que não pode ser detectado por qualquer meio, senão pelo próprio desenvolvimento da imagem. Consequentemente, a natureza da imagem latente e a natureza do processo de desenvolvimento estão intimamente relacionadas.

Estudos do comportamento da imagem latente sob diferentes condições de desenvolvimento e exposição, bem como de suas reações com certos tipos de compostos químicos, levam a uma concepção bastante clara da natureza e do mecanismo de sua

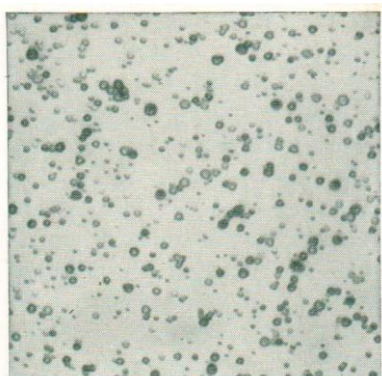
<sup>51</sup> Thompson and Goldblum, *Modern Plastics* **35**, 131 (1958).

formação. Sendo assim, a compreensão destes processos requer um conhecimento da estrutura das partículas de haleto de prata.

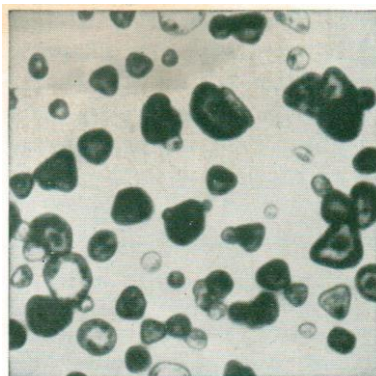
### **6.1 – A estrutura das partículas de haleto de prata:**

Estas partículas vêm a ser minúsculos cristais de haleto de prata completamente isolados uns dos outros por gelatina. Todas as emulsões contêm uma variedade de tamanhos de partículas, mas seu tamanho em uma dada emulsão vai de extremamente pequeno – menos de um micron de diâmetro – em emulsões lentas até alguns microns em emulsões rápidas do tipo negativo.

Uma fotomicrografia das partículas de uma emulsão lenta positiva é mostrada na FIGURA 27, enquanto a de uma emulsão rápida negativa é mostrada na FIGURA 28.



*Figura 27: Fotomicrografia dos cristais de haleto de prata de uma emulsão positiva, X 2500*  
(NEBLETTE, 1962, p.180)

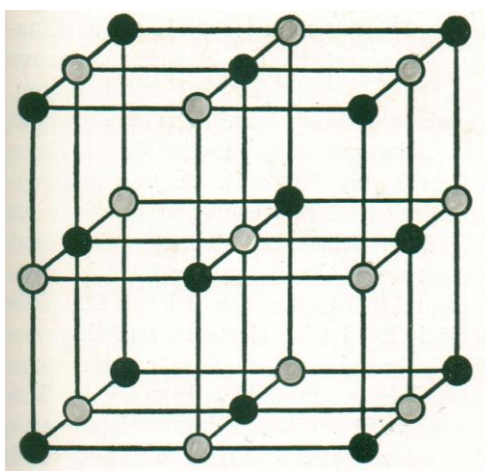


*Figura 28: Fotomicrografia dos cristais de haleto de prata de uma emulsão negativa, X 2500*  
(NEBLETTE, 1962, p.180)

Nesta última figura, é possível perceber que as partículas são pequenos plateletes triangulares, hexagonais e de uma variedade de outras formas. Estas formas resultam do fato de o cristal de haleto de prata ter uma estrutura cúbica. Esta estrutura é mostrada na FIGURA 29.

Cada íon de prata é cercado por seis íons de haleto, e vice-versa. Uma face desta estrutura cristalina pode ser mostrada em um plano, como na FIGURA 30.

Em uma emulsão verdadeira, as superfícies das partículas não são formadas desta maneira. As geometrias são octaédricas e, considerando que as partículas são formadas por íons provenientes de dois elementos diferentes, temos todos os íons de um elemento **ou** de outro elemento que compõe a partícula sobre estas superfícies. Esta condição pode ser observada ao passarmos um plano através da FIGURA 29, em um ângulo que toque todos os íons de um elemento ou todos os íons do outro elemento. Estes tipos de cristais são mostrados na FIGURA 31.



*Figura 29: Diagrama da estrutura cúbica do cloreto de prata e do brometo de prata (NEBLETTE, 1962, p.181)*

Uma condição adicional é mostrada na figura acima: a superfície da partícula de haleto de prata possui um excesso de íons brometo adsorvidos, em associação com os íons potássio. Os íons potássio são livres, podendo sair da superfície da qual fazem parte, ou mesmo serem substituídos por outros íons. Todavia, os íons brometo estão firmemente ligados à superfície do cristal, o que proporciona a este uma carga negativa em relação ao restante da solução.

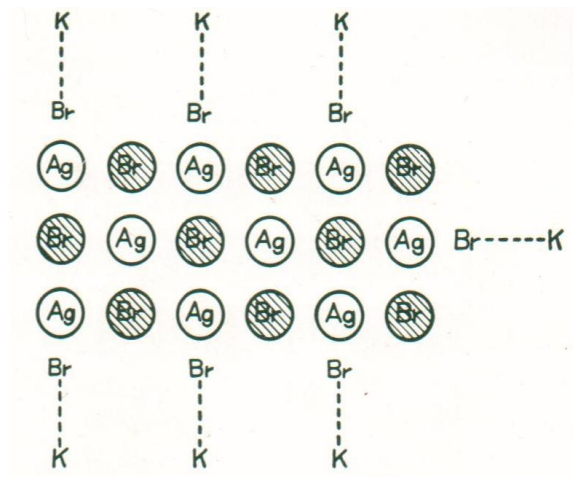


Figura 30: Diagrama da estrutura do brometo de prata mostrando o brometo de potássio adsorvido às faces cúbicas (NEBLETTE, 1962, p.181)

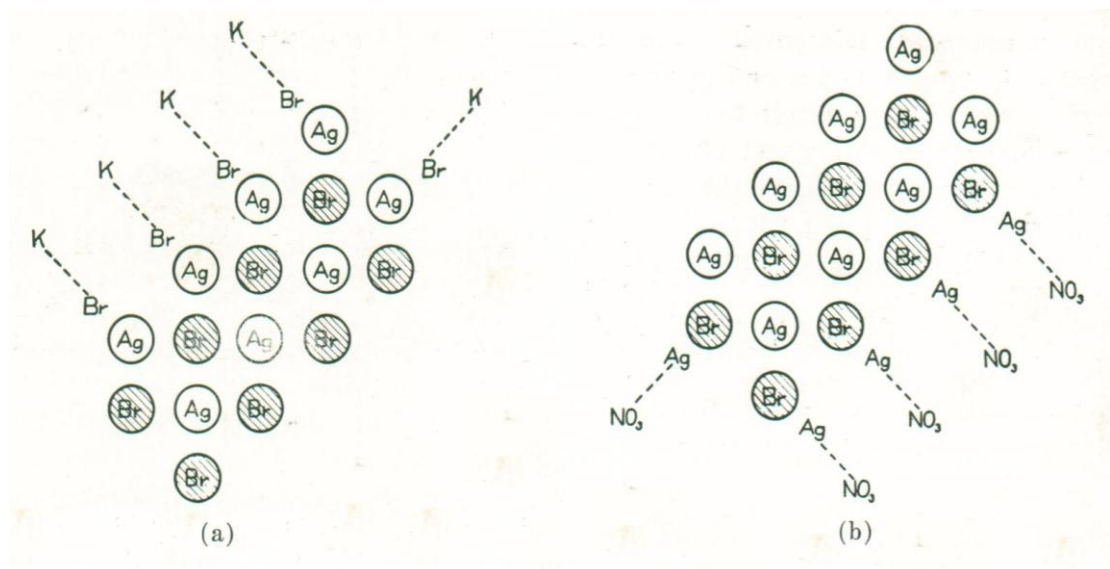


Figura 31: Diagrama da estrutura cúbica do brometo de prata mostrando o brometo de potássio adsorvido às faces cúbicas (NEBLETTE, 1962, p.182)

Essa condição aparece quando a partícula é formada em um excesso de íons haleto, e é um dos requisitos para a formação de uma imagem latente revelável. No caso mostrado na FIGURA 31(b), no qual as partículas possuem prata adsorvida, as imagens latentes são produzidas na presença de excesso de prata. Tais partículas são imediatamente reduzidas pela ação de um desenvolvedor comum, mesmo sem exposição à luz.

A maioria das emulsões de alta velocidade contém uma pequena porcentagem de iodeto. Em alguns casos os íons iodeto do cristal são espaçados, possibilitando a substituição de alguns íons brometo sem nenhuma mudança essencial no tipo do arranjo cristalino. Por exemplo: o iodeto de prata possui uma estrutura cristalina específica, mas sua estrutura não afeta a estrutura do brometo de prata. Se há a presença de 32% ou mais de iodeto na emulsão, no momento de formação das partículas, dois tipos de partículas são formadas: as compostas pelo tipo de arranjo cristalino do brometo e as partículas de iodeto de prata puro. Nenhuma emulsão comercial contém esta quantidade de íons iodeto. Emulsões de clorobrometo cristalizam em uma estrutura cúbica com o cloreto e o brometo distribuídos ao acaso na estrutura.

### 6.2 – Efeito fotoelétrico:

Quando a luz, com seu comprimento de onda próprio e conteúdo energético, é absorvida por certos cristais, elétrons são ejetados da superfície do cristal. Se um material está no vácuo, os elétrons emitidos podem ser coletados por meios de uma voltagem aplicada. A medida da intensidade da corrente obtida é a medida do efeito fotoelétrico, ou seja, depois de ter sido estabelecida, é a medida da quantidade de luz que foi absorvida.

O brometo de prata exhibe o efeito fotoelétrico em uma certa extensão. No início da ciência fotográfica, pensava-se que isto era o mecanismo de formação da imagem latente. Todavia, uma medida acurada do comprimento de onda da luz que irá causar a ejeção dos elétrons do cloreto de prata, do brometo de prata e do iodeto de prata<sup>52,53</sup> mostrou que o efeito não é causado pela luz visível, mas somente pela radiação ultravioleta de energia muito mais elevada. Isto pode ser tido como uma evidência da formação da imagem latente, que pode ser causada pela luz visível, mas que não relacionada ao efeito fotoelétrico.

### 6.3 – Fotólise:

A fotólise do haleto de prata é a decomposição do mesmo por meio da luz. A reação que ocorre está representada pela equação a seguir:



---

<sup>52</sup> Fleishmann, *Ann. Phys.* **5**, 73 (1930)

<sup>53</sup> Toy, Edgerton and Vick, *Phil. Mag.* **43**, 482 (1927)

A reação, na presença de água, que atua como um halogênio aceptor, pode ser representada como:



Mutter<sup>54</sup> estudou a fotólise sob uma variedade de condições e descobriu que, na presença de nitrito, um excelente halogênio aceptor, a reação pode proceder com a eficiência de um quantum. Isto significa que, para cada quantum de luz **absorvido**, um átomo de prata é formado.

Este tipo de reação é utilizada nos processos de *printing-out*. A imagem de prata é produzida diretamente pela luz, sendo requerido, portanto, longos tempos de exposição. O processo se torna o mais eficiente possível quando há um excesso de prata sobre as partículas de atuam como haleto aceptor. Então, cloreto livre é formado e pode ser detectado por seu odor se o papel de *printing-out* for exposto a uma luz muito intensa.

## 7. Corantes sensíveis para emulsões fotográficas:

Como inicialmente preparadas, as emulsões fotográficas não são sensíveis nas regiões vermelha e verde do espectro. Sua sensibilidade tem sido limitada às regiões do azul, violeta e ultravioleta invisível. Por meio de uma descoberta acidental em 1873, um químico alemão chamado H. W. Vogel descobriu que a adição de certos corantes a uma emulsão fazem com que a mesma apresente sensibilidade em regiões próximas às absorvidas pelo corante. Sendo assim, um corante amarelo sensibiliza a emulsão no azul, um corante vermelho sensibiliza no verde e um corante verde sensibiliza no vermelho. O efeito da sensibilidade de uma emulsão, gerado pela adição de corantes fotográficos sensíveis, podem ser ilustrados por uma série de espectrogramas, conforme mostrado na FIGURA 32.

No período seguinte à descoberta de Vogel, tanto ele quanto outros estudiosos da área na época examinaram praticamente todas as classes conhecidas de corantes até então. Foi descoberto que relativamente poucos corantes possuíam ação sensibilizadora em uma boa extensão do espectro. Entre eles, estavam o corante trifenilmetano chamado de etil violeta, os corantes pironina chamados eosina, eritrosina e rosa bengala, e os corantes azo chamados

---

<sup>54</sup> Mutter, *Z. wiss. Phot.* **26**, 193 (1939).



vermelho rápido, vermelho congo, vermelho glicina e marrom benzonitrol. Também foi descoberto o valor dos corantes laranja acridina, azul alizarina e, finalmente, o **cianina**. Este último corante foi produzido por Williams, na Inglaterra, no ano de 1856. Williams descobriu que o cianina era instável demais à luz para ser usado como corante comercial.

O cianina, ou azul quinolina, foi o primeiro representante do que seria provado, posteriormente, ser uma importante classe de corantes sensíveis, comumente conhecida como cianinas. As cianinas, bem como os corantes de estrutura semelhante a elas, praticamente tomaram o lugar de muitos outros corantes em seu uso enquanto sensibilizadores fotográficos. A estrutura e o nome sistemático da cianina são dados na FIGURA 33.

Corantes semelhantes às cianinas foram preparados em Alemanha, na última parte do século XIX e na primeira parte do século XX. Em 1903, Miethe e Traube patentearam o vermelho etil, um corante semelhante à série das isocianinas. Já, em 1905, o pinacianol foi descoberto por Homolka, que trabalhava na *Hoechst Dye Works*. A dicianina e a dicianina A foram fabricadas posteriormente pela mesma empresa. A natureza química destes corantes era bastante obscura e, até 1914, a preparação de corantes sensíveis foi um monopólio virtual das empresas de corante alemãs.

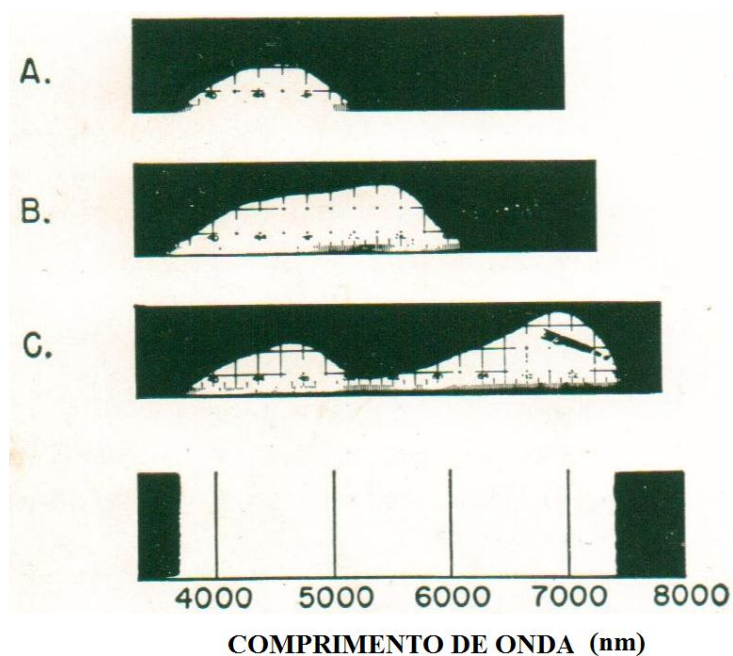


Figura 32: Espectrogramas de uma emulsão: A) não sensibilizada, B) com sensibilizador verde, e C) com sensibilizador vermelho (adaptado de NEBLETTE, 1962, p.196)

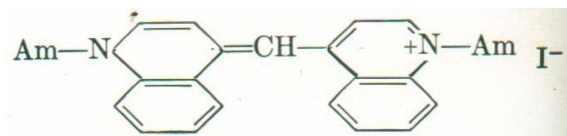


Figura 33: 1,1'-di-n-amil-4,4'-iodeto de cianina, também chamado de cianina ou azul quinolina (NEBLETTE, 1962, p.196)

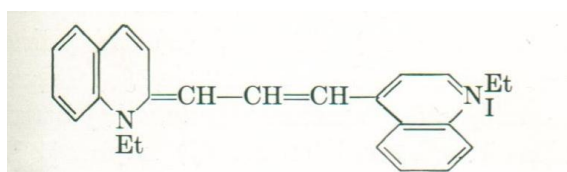


Figura 34: 1,1'-dietil-2,4'-iodeto de cianina, também chamado de vermelho etil (NEBLETTE, 1962, p.197)

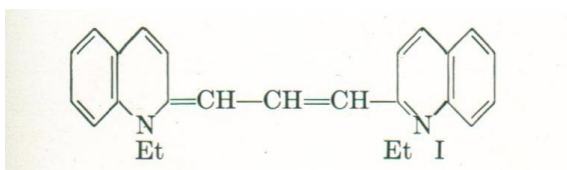


Figura 35: 1,1'-dietil-2,2'-iodeto de carbocianina, também chamado de pinacianol (NEBLETTE, 1962, p.197)

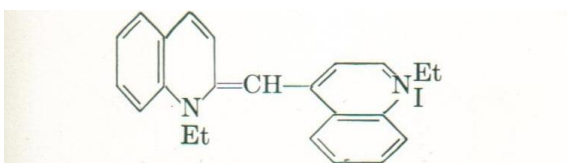


Figura 36: 1,1'-dietil-2,4'-iodeto de carbocianina, também chamado de dicianina (NEBLETTE, 1962, p.197)

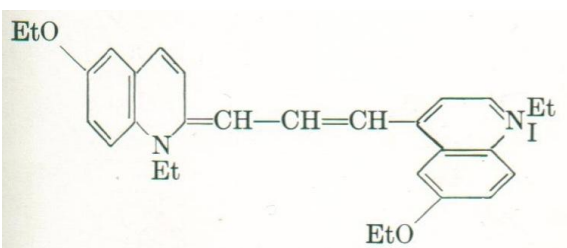


Figura 37: 6,6'-dietoxi-1,1'-dietil-2,4'-iodeto de carbocianina, também chamado de dicianina A (NEBLETTE, 1962, p.197)

Com a deflagração da Primeira Guerra Mundial, o resto do mundo ficou repentinamente desprovido dos suprimentos de corante alemães. O estudo de corantes sensíveis para uso em pratos pancromáticos<sup>55</sup> e em fotografia aérea ficou incumbido pelos professores Mills e Pope<sup>56</sup>, em Cambridge, na Inglaterra. Seus estudos foram publicados em uma série de artigos<sup>57,58,59,60</sup> entre os anos de 1920 e 1928, nos quais as estruturas de vários membros da família das cianinas foram elucidadas. Desde aquela época, tem sido feito um rápido progresso em diversos campos de pesquisa relacionados a tais corantes.

As cianinas podem ser definidas como corantes que apresentam a conformação do íon amidínio, na qual ambos os átomos de nitrogênio são incluídos nos anel heterocíclico e na qual a cadeia conjugada ligada a estes átomos de nitrogênio passam através de uma parte de cada anel heterocíclico. As fórmulas estruturais de uma cianina típica, a kriptocianina, são mostradas na FIGURA 38.

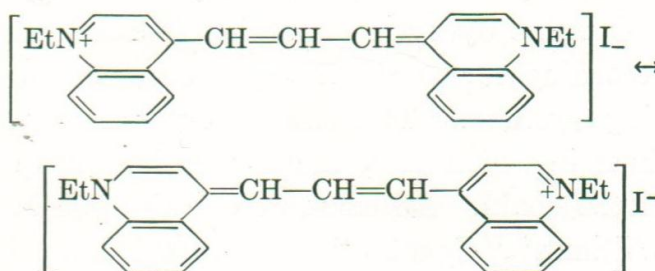


Figura 38: 1,1'-dietil-4,4'-iodeto de carbocianina, também chamado de kriptocianina (NEBLETTE, 1962, p.197)

Somente as duas estruturas extremas de ressonância do corante são mostradas. Entretanto, é considerado que o corante possui uma estrutura intermediária entre as estruturas ilustradas, sendo conhecida como híbrido de ressonância<sup>61,62</sup>.

<sup>55</sup> Pancromático: um filme pancromático é um tipo de filme fotográfico em preto e branco sensível a todos os comprimentos de onda do espectro visível. Sendo assim, um filme pancromático produz uma imagem bastante realista de uma cena (*in* Ralph E. Jacobson et al., *The Manual of Photography: Photographic and Digital Imaging*. Focal Press, p. 208, 9ª ed.)

<sup>56</sup> Mills e Pope, *Phot. J.* **60**, 183, 253.

<sup>57</sup> Mills e Hamer, *J. Chem. Soc.* **117**, 1550 (1920).

<sup>58</sup> Mills, *ibid.* **121**, 455 (1922).

<sup>59</sup> Mills e Brauholtz, *ibid.* **123**, 2804 (1923).

<sup>60</sup> Mills e Odams, *ibid.* **125**, 1913 (1924).

<sup>61</sup> Pauling, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **25**, 577 (1939).

Os corantes cianina são convenientemente classificados de acordo com o comprimento da cadeia carbônica existente entre os sistemas cíclicos. As cianinas simples são aquelas nas quais há um grupo metino na cadeia. Um exemplo desta classe é a cianina de Williams (FIGURA 33). As carbocianinas são aquelas nas quais há três grupos metino na cadeia conjugada. Um exemplo desta classe é o pinacianol (FIGURA 35). Já as polycarbocianinas possuem cadeias conjugadas com mais de três grupos metino. Por exemplo, as dicarbocianinas possuem cinco metinos, as tricarbocianinas possuem sete, e as tetra e pentacarbocianinas possuem nove e onze, respectivamente. Estes corantes podem ser ilustrados pela fórmula geral a seguir (FIGURA 39), na qual R representa um grupo alquila ou arila,  $n = 0, 1, 2, 3, 4$  e  $5$ , e X é um ânion. Quando  $n = 0$ , a fórmula representa um monometino ou uma cianina simples. Estes corantes formam uma série homóloga de vinileno ( $-\text{CH}=\text{CH}$ ), segundo o qual, de acordo com sua quantidade, o comprimento da cadeia é aumentado, com o conseqüente aumento do valor de  $n$ .

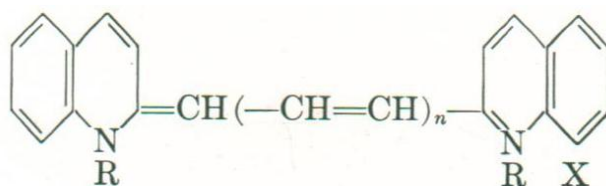


Figura 39: Fórmula geral da estrutura de corantes cianínicos (NEBLETTE, 1962, p.198)

Muitos outros núcleos heterocíclicos têm sido empregados na produção de corantes cianina. Alguns dos mais importantes são: a) tiazol, b) tiazolina, c) piridina, d) benzoxazol, e) benzotiazol, f) benzoselenazol, g) benzimidazol, h) indolenina, i) naft-2,1-oxazol, k) nafto-1,2-tiazol, l) nafto-2,3-tiazol (FIGURA 40). O número de núcleos heterocíclicos que é possível empregar na estrutura de um corante é aumentado muitas vezes se forem introduzidos substituintes no anel como, por exemplo: m) 4-metiltiazol, e n) 6-cloroquinolina (FIGURA 40).

A absorção e as curvas de sensibilização para séries homólogas de vinileno a partir do benzotiazol são mostradas na FIGURA 41. Estas curvas contemplam aproximadamente todo o espectro visível. A absorção máxima destes corantes nestas séries saltam para comprimentos de onda maiores com o aumento do comprimento da cadeia por um uso de metil álcool como

<sup>62</sup> Brooker, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1116 (1940).

solvente, em uma quantidade praticamente constante. Sendo assim, a sensibilização máxima também salta para comprimentos de onda maiores. Todavia, a sensibilização máxima para um dado corante é observada em um comprimento de onda um pouco maior do que a absorção máxima correspondente determinada em metil álcool. A absorção máxima do corante complexo de haleto de prata, entretanto, concorda com os limites dos erros experimentais na situação de sensibilização máxima.

Na FIGURA 42 são mostradas as curvas de absorção de um grupo representativo de corantes carbocianina, ilustrando o efeito da mudança do núcleo heterocíclico na absorção. Aproximadamente todo o espectro visível é coberto por estas bandas de absorção, e o mesmo pode ser dito em relação às bandas de sensibilização.

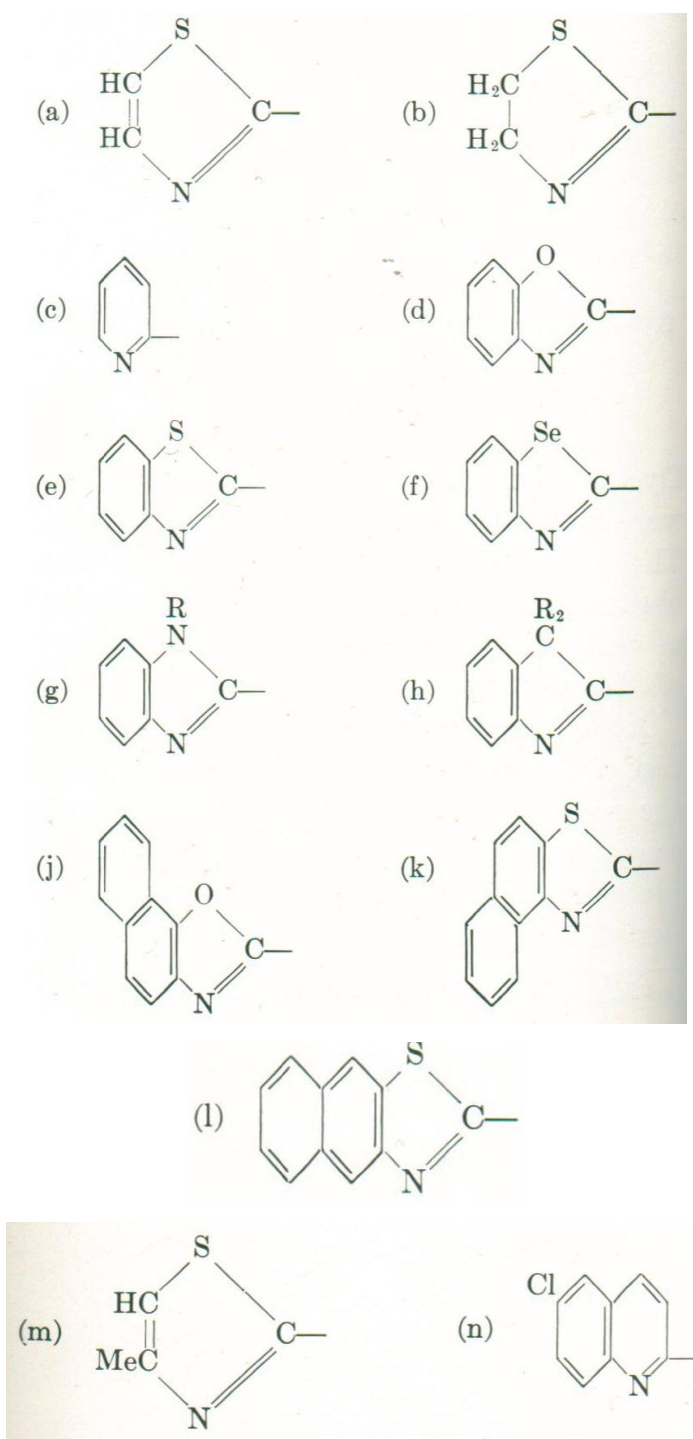


Figura 40: Estruturas heterocíclicas utilizadas na produção de corantes (NEBLETTE, 1962, p.198-199)



núcleos heterocíclicos são diferentes, e o corante é conhecido como assimétrico. Aqui, novamente, podem ser feitas séries de corantes homólogos de vinileno. Os grupos ligados aos átomos de nitrogênio são mostrados como etil, mas eles podem ser variados, independentemente.

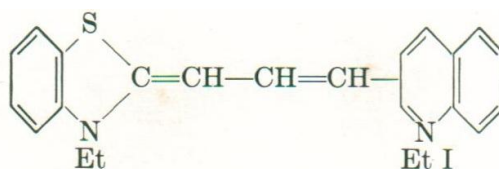


Figura 43: 1',3'-dietiltia-2'-iodeto de carbocianina (NEBLETTE, 1962, p.200)

Os corantes cianina são conhecidos também com substituintes na cadeia conjugada, como por exemplo, o presente na FIGURA 44. Aqui o corante mostrado é simétrico, mas corantes assimétricos deste tipo também são conhecidos. Na FIGURA 44, o substituinte é um grupo metila, mas grupos alquila e arila podem ser introduzidos, bem como grupos alcóxi, arilóxi, amino, etc. Nestes corantes o comprimento da cadeia também pode variar.

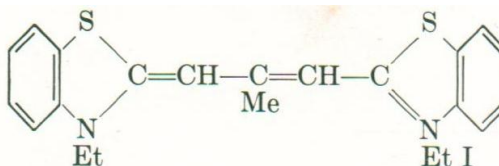


Figura 44: 3,3'-dietil-9-metiltiaiodeto de carbocianina (NEBLETTE, 1962, p.200)

Um grupo de corantes que difere das cianinas em estrutura, possuindo um sistema amida conjugado ao invés do sistema de íon amidínio, é conhecido como merocianinas. As merocianinas foram descobertas, independentemente, por Kendall<sup>63</sup>, da *Ilford Laboratories*, e por Brooker<sup>64</sup>, da *Eastman Research Laboratories*. Estes corantes podem ser ilustrados pela fórmula típica presente na FIGURA 45. O núcleo de benzoxazol é mostrado juntamente com o resíduo de um núcleo de rodanina.

<sup>63</sup> Kendall, B.P. 426,718; 428,222; 428,359; 428,360; 432,628.

<sup>64</sup> Brooker *et al.*, U.S.P. 2,078,233 (1937); U.S.P. 2,153,169; 2,161,331 (1939); B.P. 450,958 (1936); B.P. 466,097 (1937).



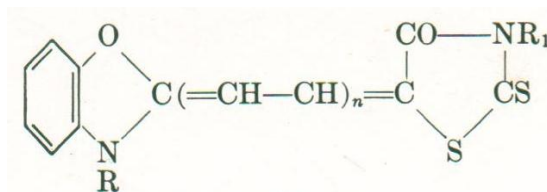


Figura 45: 3,3'-dietil-9-metil-9-iodeto de carbocianina (NEBLETTE, 1962, p.202)

As merocianinas nas séries homólogas de vinileno, conforme mostrado na fórmula acima. Aqui, assim como nas cianinas, os grupos R e R<sub>1</sub> podem variar, e os hidrogênios da cadeia podem ser substituídos por grupos alquila, arila, alcóxi, etc.

Numerosos corantes trinucleares têm sido produzidos e utilizados na fotografia. O primeiro destes corantes, a neocianina, foi descoberta por Clarke<sup>65</sup> como um subproduto na preparação da kriptocianina (FIGURA 38). A estrutura da neocianina (FIGURA 46) foi finalmente determinada por Hamer<sup>66</sup>, em 1947. Várias outras neocianinas, simétricas e assimétricas, também têm sido produzidas.

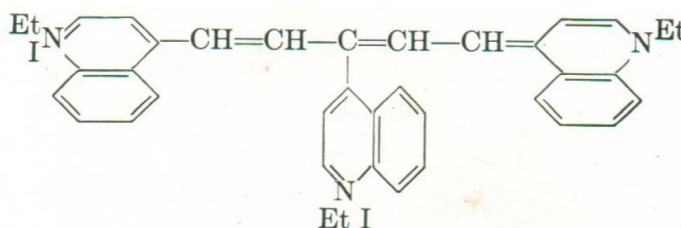


Figura 46: Neocianina, ou 1,1'-dietil-10-(4-quinolil etiodeto)-4,4'-iodeto de dicarbocianina (NEBLETTE, 1962, p.203)

Nas neocianinas existem três núcleos básicos compartilhando duas cargas positivas. Em outras séries de corantes trinucleares, como o ilustrado na FIGURA 45, primeiramente divulgado por Brooker e Smith<sup>67</sup>, os três núcleos compartilham a mesma carga positiva.

Outro método de conexão de três núcleos que compartilham uma mesma carga positiva é mostrado na FIGURA 47, tendo sido tais corantes primeiramente divulgados por Brooker e White<sup>68</sup> e por Kendall<sup>69</sup>. Os núcleos em ambos os tipos de corantes podem variar.

<sup>65</sup> Clarke e Eastman Kodak Co., U.S.P. 1,804,674 (1931).

<sup>66</sup> Hamer, Rathbone e Winton, *J. Chem. Soc.* 1434 (1947).

<sup>67</sup> Brooker e Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 67 (1937).

<sup>68</sup> Brooker e White, U.S.P. 2,282,115 (1942).

<sup>69</sup> Kendall, B.P. 549,202 (1942).

Um grupo de corantes similares ao da FIGURA 48, do qual um é ilustrado na FIGURA 49, tem sido descrito em patentes por Heseltine e Brooker<sup>70</sup>. Aqui o terceiro núcleo é conectado diretamente à cadeia conjugada ao átomo de carbono β ao átomo básico de nitrogênio. O reposicionamento do núcleo pirrol central pelo anel ácido de pirazolona gera a estrutura mostrada na FIGURA 50. Um grande número destes corantes têm sido patenteados por Brooker e White<sup>71</sup>, nos quais tanto os núcleos ácidos centrais quanto os núcleos básicos terminais variam. O corante da FIGURA 50 pode existir em duas formas: uma bipolar e uma não carregada. A alquilação do corante da FIGURA 50 produz a estrutura mostrada na FIGURA 51, um tipo de corante patentado por Kendall e Fry<sup>72</sup>.

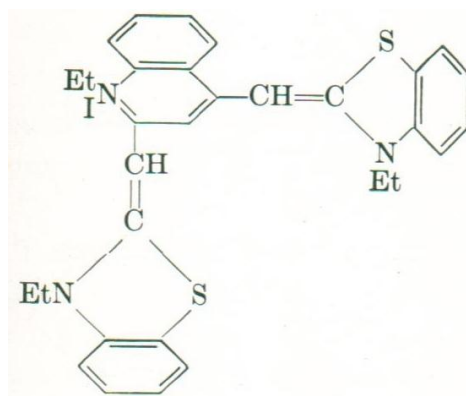


Figura 47: 2,4-bis[3-etil-2(3H)-benzotiazolinilideno]-metil]etiodeto de quinolina (NEBLETTE, 1962, p.203)

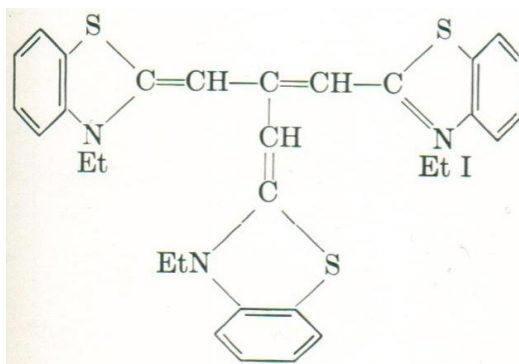


Figura 48: 3,3'-dietil-9-[(3-etil-2(3H)-benzotiazolideno)metil]iodeto de tiacarbocianina (NEBLETTE, 1962, p.203)

<sup>70</sup> Heseltine e Brooker, U.S.P. 2,666,761 (1952).

<sup>71</sup> Brooker e White, U.S.P. 2,739,964 (1956).

<sup>72</sup> Kendall e Fry, B.P. 544,645 (1942).

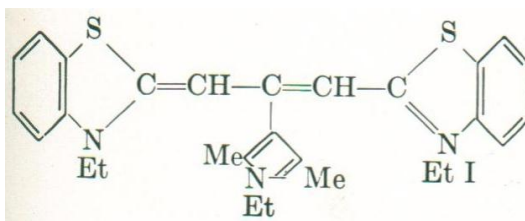


Figura 49: 3,3'-dietil-9-(1-etil-2,5-dimetil-3-pirril)iodeto de tiacarbocianina (NEBLETTE, 1962, p.203)

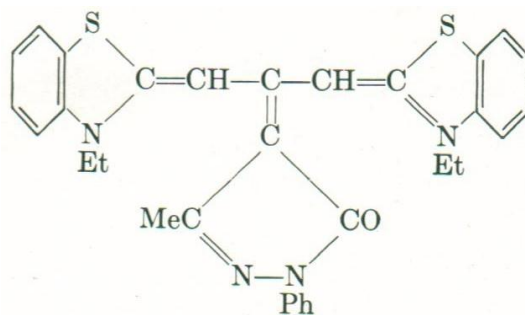


Figura 50: 4-[di(3-etil-2(3H)-metil benzotiazolideno)-metileno]-3-metil-1-fenil-5-pirazolona (NEBLETTE, 1962, p.203)

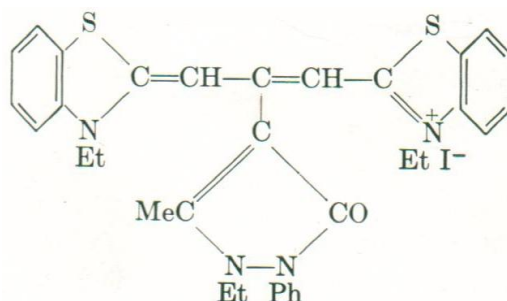


Figura 51: Produto de alquilação da 4-[di(3-etil-2(3H)-metil benzotiazolideno)-metileno]-3-metil-1-fenil-5-pirazolona (NEBLETTE, 1962, p.203)

Algumas merocianinas, especialmente aquelas provenientes das rodaninas, 2-tiohidantoinas e 2-tio-2,4-oxazolidinadionas, geram intermediários bastante reativos, como o ilustrado na FIGURA 52, sob tratamento com agentes alquilantes. Estes intermediários podem reagir com quaisquer sais quaternários, gerando corantes trinucleares, como o ilustrado na FIGURA 53, ou com compostos reativos de cetometileno, gerando também corantes trinucleares, como o da FIGURA 54. Estes corantes foram patenteados primeiramente por

Kendall<sup>73,74</sup>. Tem sido produzida uma grande quantidade de corantes destes tipos com substituintes na cadeia conjugada<sup>75</sup>.

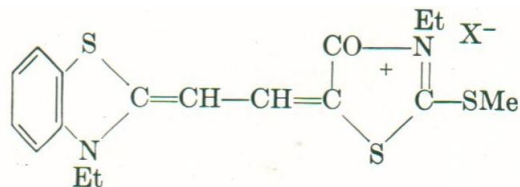


Figura 52: Intermediário reativo das merocianinas (NEBLETTE, 1962, p.203)

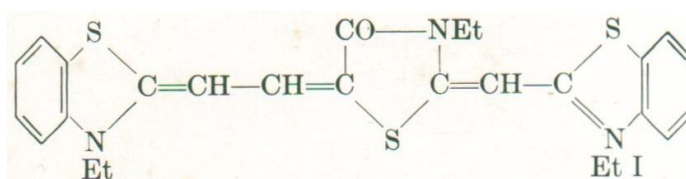


Figura 53: 3-etil-5-[(3-etil-2(3H)-benzotiazolideno)-etilideno]-2-[(2-benzotiazolil etiodeto)-metileno]-4-tiazolidona (NEBLETTE, 1962, p.204)

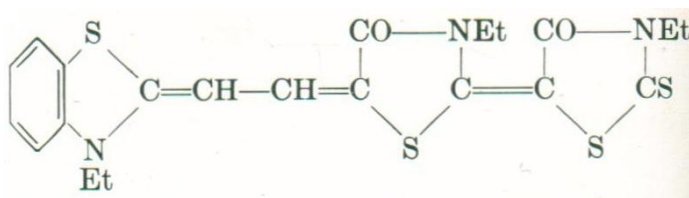


Figura 54: 3-etil-5-[(3-etil-2(3H)-benzotiazolideno)-etilideno]-2-(3-etil-4-oxo-2-tiono-5-tiazolidilideno)-4-tiazolidona (NEBLETTE, 1962, p.204)

Por meio da combinação de dois compostos cetometileno reativos com uma cadeia conjugada, de maneira similar à das cianinas, é obtido um grupo de corantes conhecidos como oxonóis, que contém um sistema de íon carboxilato conjugado. Um corante integrante deste grupo é mostrado na FIGURA 55. Estes corantes podem ser simétricos ou assimétricos, e a

<sup>73</sup> Kendall, B.P. 487,051; 489,335 (1938).

<sup>74</sup> Kendall e Fry, U.S.P. 2,388,963 (1945).

<sup>75</sup> Knott, U.S.P. 2,728,766 (1955).

cadeia pode ser substituída. Os mesmos têm sido patenteados por Gaspar<sup>76</sup> e por Brooker e Keyes<sup>77</sup>.

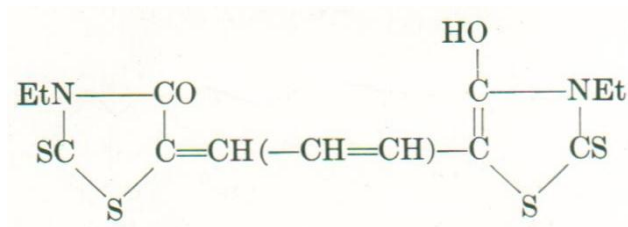


Figura 55: Corante constituinte do grupo dos oxonóis (NEBLETTE, 1962, p.204)

## 8. Desenvolvedores e desenvolvimento:

Agentes desenvolvedores fotográficos são agentes redutores capazes de reduzir os cristais de haleto de prata expostos à luz em uma emulsão para prata metálica, sem reduzir os cristais não expostos, simultaneamente. Para ser prático, um agente desenvolvedor precisa:

- Reagir diferentemente com o haleto de prata exposto e não exposto, por exemplo, sendo livre de escurecimento;
- Ser razoavelmente estável quando em solução;
- Ser suficientemente solúvel em água;
- Não amaciar a camada de gelatina;
- Ser preferivelmente atóxico.

### 8.1 – Agentes desenvolvedores inorgânicos<sup>78</sup>:

Existem numerosos compostos inorgânicos que podem ser utilizados como desenvolvedores, apesar de nenhum ser utilizado comumente. O composto historicamente mais importante é o oxalato ferroso<sup>79</sup>, que foi amplamente utilizado no processo de colódio úmido, mas posteriormente descartado devido a sua substituição por desenvolvedores orgânicos de maior redução de energia, requerendo menos exposição à luz. O hidrosulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) é um desenvolvedor para emulsões de iodeto de prata, mas tende a escurecer

<sup>76</sup> Gaspar, U.S.P. 2,345,193 (1944).

<sup>77</sup> Brooker e Keyes, U.S.P. 2,241,238 (1941).

<sup>78</sup> Newman, "Survey of Modern Inorganic Developers", *Brit. J. Phot.* **103**, 384 (1956).

<sup>79</sup> Mees e Sheppard, *Investigations of the Photographic Process*. Longmans, Green e Co., Inc.: Londres, 1906.

emulsões de brometo de prata<sup>80</sup>. O peróxido de hidrogênio<sup>81</sup> (HO–OH) e a hidrazina<sup>82</sup> (H<sub>2</sub>N–NH<sub>2</sub>) desenvolvem em soluções alcalinas fortes, mas são instáveis. Tanto a hidroxilamina<sup>83</sup> (HO–NH<sub>2</sub>) quanto a hidrazina formam pequenas bolhas de nitrogênio no processo de desenvolvimento da imagem, tendendo a desintegrar a emulsão.

Recentemente, o interesse nos sais ferrosos, titânicos e vanádicos como desenvolvedores em larga escala reviveu, pelo fato de suas soluções poderem ser regeneradas eletroliticamente<sup>84,85</sup>.

## 8.2 – Agentes desenvolvedores orgânicos:

Os agentes desenvolvedores orgânicos mais importantes são os dihidroxibenzenos, os aminofenóis e as fenildiaminas, apesar de haver outros desenvolvedores bastante úteis fora destes grupos, particularmente pertencentes ao grupo dos naftóis e das fenilpirazolidonas. Mais de centenas de compostos destes grupos têm sido descritos ou patenteados como desenvolvedores<sup>86,87</sup>.

Os compostos *orto* e *para* são desenvolvedores, os compostos *meta* não são desenvolvedores como regra, embora haja algumas poucas exceções. Os compostos *para* são mais ativos como desenvolvedores que os compostos *orto* sendo, por isso, mais amplamente utilizados.

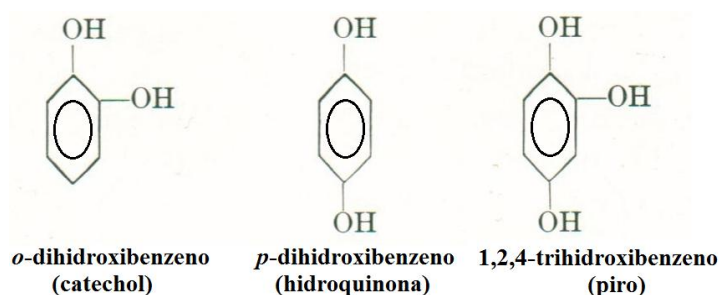


Figura 56: Hidroxibenzenos (adaptado de NEBLETTE, 1962, p.231)

<sup>80</sup> Durham, *Brit. J. Phot.* **87**, 169 (1940).

<sup>81</sup> Andresen, *Phot. Korr.* **36**, 260 (1899).

<sup>82</sup> Andresen, *Phot. Mitt.* **28**, 286 (1892).

<sup>83</sup> Spiller, *Phot. News* **28**, 613 (1884).

<sup>84</sup> Rasch e Crabtree, Development of Motion Picture Positive Film by Vanadous Ions, *J. Soc. Mot. Pict. and Tel. Eng.* **62**, 1 (1954).

<sup>85</sup> Russel e Rasch, B.P. 720,235 e 717,040.

<sup>86</sup> HENNY; DUDLEY. Handbook of Photography. Nova Iorque: McGraw-Hill Book Co., Inc., 1939.

<sup>87</sup> GLAFKIDES. Photographic Chemistry. Londres: Fountain Press, 1958. Cap. IX (The Developing Agents)

Os hidroxibenzenos são menos ativos que os compostos contendo um grupo amino, e requerem um pH mais elevado para uso efetivo.

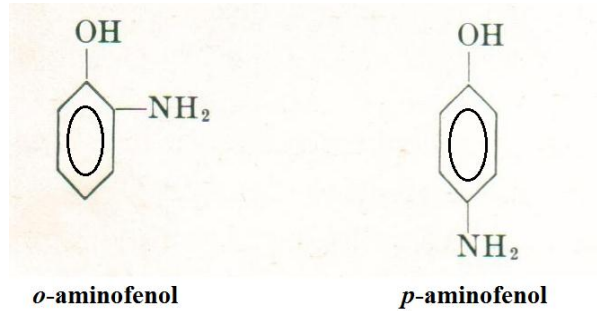


Figura 57: Aminofenóis (adaptado de NEBLETTE, 1962, p.232)

No caso dos aminofenóis, a energia é aumentada pela substituição de grupos hidroxila, halogeno, metil ou etil adicionais, na posição *orto* ou *para*, como, por exemplo:

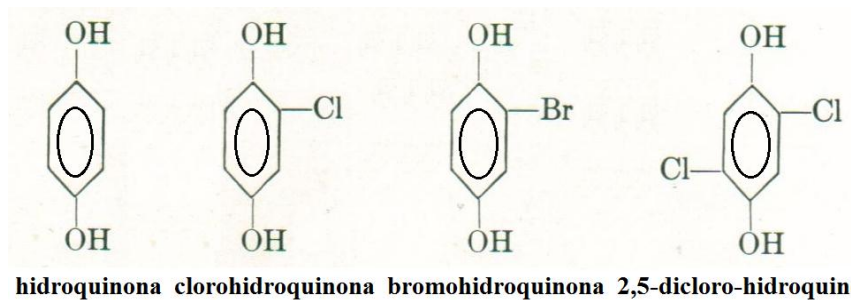


Figura 58: Adição de grupos cloreto e brometo (adaptado de NEBLETTE, 1962, p.232)

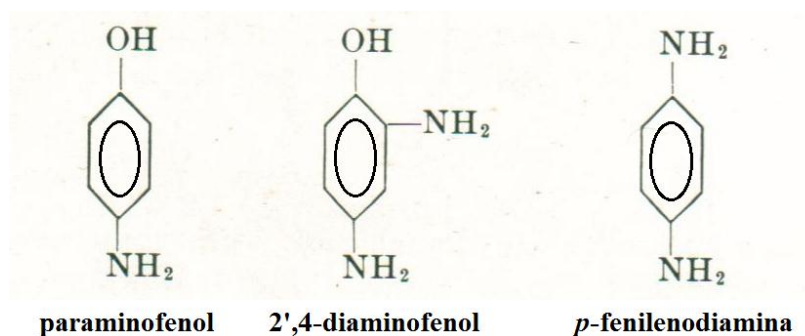
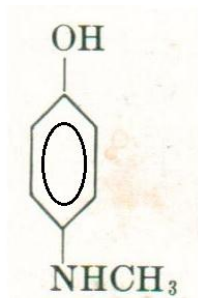
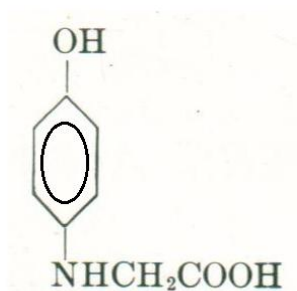


Figura 59: Adição de grupos amino (adaptado de NEBLETTE, 1962, p.232)



**p-metilparaminofenol**

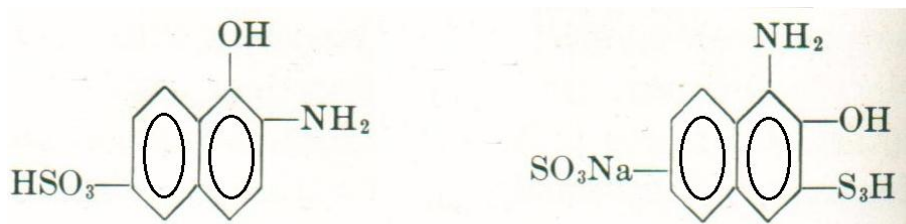
Figura 60: Adição de grupos metilados (adaptado de NEBLETTE, 1962, p.232)



**ácido p-hidroxifenilamino acético  
(glicina)**

Figura 61: Adição de grupos carboxilados (adaptado de NEBLETTE, 1962, p.232)

Uma grande quantidade de naftalenos são utilizados como desenvolvedores, sendo os mais importantes:



**ácido 1-amino-2-naftol-6-sulfônico    ácido 1-amino-2-naftol-3,6-disulfônico**

Figura 62: Naftalenos (adaptado de NEBLETTE, 1962, p.232)

No ano de 1950, Kendall descobriu um novo grupo de desenvolvedores nas fenilpirazolidonas. A original deste grupo, a 1-fenil-3-pirazolidona, foi introduzida comercialmente como **fenidona**.



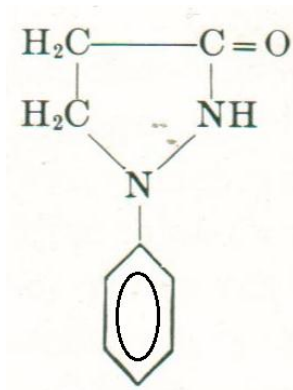


Figura 63: 1-fenil-3-pirazolidona (adaptado de NEBLETTE, 1962, p.232)

Numerosos desenvolvedores têm sido encontrados em produtos de substituição de pirazolonas, e a pesquisa neste campo continua.

### 8.3 – Características dos principais agentes desenvolvedores:

#### 8.3.1 – Adurol (2-cloro-hidroquinona):

Este desenvolvedor é poderoso e lento, semelhante à hidroquinona, mas mais energético, menos afetado pela temperatura e com menor tendência ao escurecimento. É usado principalmente conferir tons quentes à papéis de clorobrometo.

#### 8.3.2 – Amidol (diaminofenol):

É um desenvolvedor energético quando isolado de sulfito e é usado principalmente em papéis de cloreto e clorobrometo, para produzir tons frios e escuros. O amidol não se mantém estável em solução, perdendo seu poder desenvolvedor em poucas horas, sem que haja alguma mudança apreciável em sua coloração.

#### 8.3.3 – Glicina (*p*-hidroxifenilglicina):

É um desenvolvedor poderoso e lento, que se mantém estável em solução. A imagem formada, quando do seu uso, apresenta tons marrom escuros e é bastante livre de escurecimento. A glicina pode ser utilizada isoladamente ou para desenvolver imagens negativas de finas partículas, quando combinada com parafenileno e hidroxiquinona, conferindo tons quentes à papéis de cloreto e clorobrometo.

#### **8.3.4 – Hidroquinona (*p*-dihidroxibenzeno):**

É um desenvolvedor poderoso e lento, utilizado isoladamente enquanto se dá o processo de desenvolvimento onde são requeridos alta densidade ou contraste na imagem. É utilizada mais frequentemente junto com metol. Isolada, sua reatividade é altamente retardada pela baixa temperatura, sendo a mesma praticamente inerte abaixo de 12,8°C. Acima de 21,1°C escurece excessivamente, podendo ser encontradas manchas na imagem.

#### **8.3.5 – Metol (*p*-metilaminofenol):**

É extremamente energético, não sendo altamente afetado pela temperatura ou por agentes limitantes, como os haletos alcalinos. Apresenta longa vida útil, sendo consumido mais lentamente do que a maioria dos outros agentes desenvolvedores. O metol, quando livre de sulfito, é bastante útil como desenvolvedor de imagens negativas onde é requerido baixo contraste. Com a adição de uma base, é formado um desenvolvedor mais energético, que é útil para o revestimento de papéis com uma fina camada de emulsão de partículas finas para imagens negativas. É geralmente utilizado com hidroquinona, e menos frequentemente com adurol ou glicina. A adição de hidroquinona produz um desenvolvedor que apresenta as características energéticas e de detalhes na imagem do metol, mas as características de densidade e de contraste da imagem da hidroquinona. A velocidade do processo de desenvolvimento – medida pelo aumento da densidade e do contraste da imagem formada – é maior na utilização conjunta dos dois agentes do que na soma da utilização dos mesmos separadamente. A habilidade de um agente desenvolvedor aumentar a atividade do outro é conhecida como **aditividade**.

#### **8.3.6 – Paraminofenol:**

É um desenvolvedor rápido semelhante ao metol, mas é consumido mais rapidamente que o primeiro. É muito útil para o desenvolvimento em altas temperaturas, bem como na preparação de desenvolvedores altamente concentrados que mantêm de modo excelente suas propriedades<sup>88</sup>, como o rodinal e o azol.

---

<sup>88</sup> Preparation of concentrated solutions of paraminophenol: Ermen, *Brit. J. Phot.* **67**, 611 (1920); Gray, *ibid.*, **80**, 175 (1933); Willcock, *ibid.*, **83**, 256 (1936).

### **8.3.7 – Fenilenodiamina:**

A *para*- e a *orto*-fenilenodiamina são os únicos agentes verdadeiramente desenvolvedores de partículas finas, mas a baixa energia de redução e a ação do solvente sobre o haleto de prata requerem um aumento considerável no tempo de exposição. Para evitar isto, a fenilenodiamina é frequentemente combinada com glicina, metol ou outros desenvolvedores mais energéticos. Apesar das partículas formadas não serem tão finas quanto as da fenilenodiamina quando isolada, a perda da velocidade no processo de desenvolvimento é muito menor. A fenilenodiamina é fortemente tóxica, e o contato direto com a solução deve ser evitado.

### **8.3.8 – Piro (pirogalol) (1,2,3-trihidroxibenzeno):**

O piro, o desenvolvedor orgânico mais antigo (utilizado desde 1851), tem sido quase que completamente substituído pela metol-hidroquinona, bem como por outros desenvolvedores que não produzem manchas na imagem. O piro produz duas imagens, uma de prata e a outra de corante, que é um produto de oxidação deste desenvolvedor. A densidade da mancha na imagem depende primeiramente da quantidade de sulfito, mas é influenciada pela temperatura, pela diluição e por outras condições que afetam a taxa de oxidação. Sendo a densidade e o contraste da imagem dependentes tanto da mancha na imagem quanto da imagem de prata, os desenvolvedores de piro devem ser utilizados sob condições cuidadosamente controladas se desejam ser obtidos resultados consistentes. O comportamento dos desenvolvedores de piro dependem da diluição: quanto mais concentrada a solução, mais rapidamente são produzidos o contraste e a densidade da imagem. O piro também corrói a gelatina ao redor da imagem de prata, produzindo uma imagem com um leve relevo. A quantidade de corrosão, bem como o grau de relevo, aumentam com a mancha na imagem, por exemplo, quando a quantidade de sulfito é reduzida. O piro é frequentemente combinado com metol, e menos frequentemente com glicina. Com o uso de aminofenol o piro desenvolve sem o uso de uma base.

### 8.3.9 – Pirocatequina (catechol) (*o*-dihidroxibenzeno):

A pirocatequina se assemelha, de muitas formas, ao piro. Ela tem sido utilizada para produzir imagens em relevo para impressão colorida. O desenvolvedor de partículas finas, o meritol, é um composto de pirocatequina e parafenilenodiamina<sup>89</sup>.

### 8.3.10 – Fenidona (1-fenil-3-pirazolidona):

A fenidona, de modo isolado, é um desenvolvedor ativo mas de excepcional baixo contraste. É utilizada principalmente com hidroquinona, sendo muito mais eficiente que o metol.

## 9. Desenvolvimento da cor:

Numerosos agentes desenvolvedores usados para desenvolver uma imagem latente podem, sob certas condições, depositar uma imagem colorida em adição à imagem de prata. Imagens coloridas se tornam muito mais aparentes quando a imagem de prata é removida por algum tipo de agente redutor. O pirrogalol, desenvolvedor bastante conhecido, quando utilizado na ausência de sulfito, gera uma imagem de coloração fortemente marrom. A estrutura exata das imagens produzidas por desenvolvedores, como o pirrogalol e a hidroquinona, não é conhecido, mas elas são compostas por produtos de polimerização dos desenvolvedores oxidados.

Na utilização da substância indoxil como agente desenvolvedor, a reação gera o corante **índigo**, sendo o indoxil o intermediário desta reação. Durante o desenvolvimento da imagem latente o indoxil é oxidado, de modo a formar um corante insolúvel que é depositado simultaneamente com a imagem de prata, conforme a reação representada pela equação abaixo:

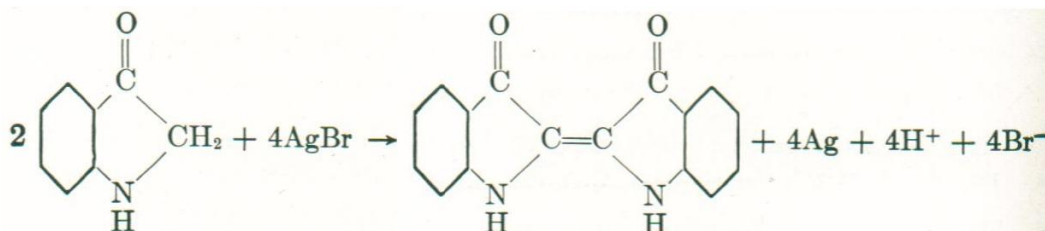


Figura 64: Equação que representa a reação de formação do corante índigo (adaptado de NEBLETTE, 1962, p.240)

<sup>89</sup> Johnson e Filhos, B.P. 466,625.

De maneira similar, numerosos outros intermediários de corantes podem ser utilizados como desenvolvedores e formar imagens coloridas. O desenvolvedor *o*-aminofenol forma o corante a seguir:

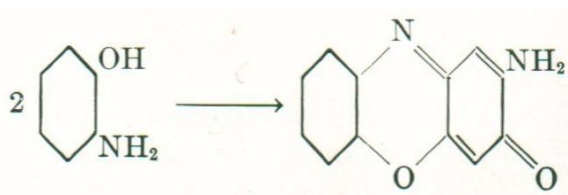


Figura 65: Equação que representa a reação de formação de um corante a partir do *o*-aminofenol (NEBLETTE, 1962, p.240)

A formação de imagens coloridas por meio de agentes desenvolvedores nunca teve importância prática, devido à pobreza das cores e à instabilidade das imagens formadas. Todavia, Fischer<sup>90</sup> descobriu em 1912 que certos agentes, quando adicionados a soluções de desenvolvedores como a *p*-fenilenodiamina ou o *p*-aminofenol, poderiam causar a formação de imagens coloridas acompanhando a imagem de prata. Foi descoberta a existência de um “acoplamento” deste material aderido com o desenvolvedor oxidado, e o material foi chamado de “acoplador”, nomenclatura que ainda é utilizada.

Fischer descobriu que este princípio tinha muitas aplicações práticas e patenteou<sup>91</sup> o uso de tais processos para impressão de imagens coloridas e para fotografias coloridas. Suas patentes consistem em imagens provenientes de cinco classes diferentes de corantes, chamadas de indofenóis, indoanilinas, indaminas, indotiofenóis e azometinas. O tipo de acoplamento descoberto por Fischer teve aplicações práticas nos processos Kodachrome, Kodacolor, Agfacolor e Ansco Color.

### 9.1 – A química da reação entre desenvolvedores e acopladores:

Durante o desenvolvimento (ou outros métodos de oxidação dos desenvolvedores), o acoplador reage com o desenvolvedor oxidado, conforme a equação:

<sup>90</sup> Fisher, *Brit. J. Phot.* **60**, 595, 712 (1913); **61**, 329 (1914).

<sup>91</sup> U.S.P. 1,055,155; 1,079,756; 1,102,028. D.R.P. 253,335.

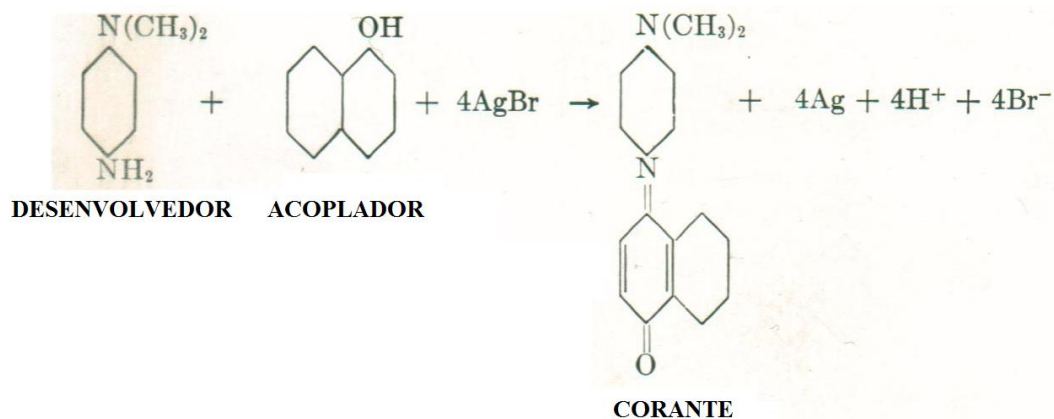


Figura 66: Equação de desenvolvimento de uma imagem de prata com uso de acoplador (adaptado de NEBLETTE, 1962, p.243)

Quatro moléculas de brometo de prata são reduzidas, e quatro moléculas de ácido hidrobromico são formadas. A reação de um acoplador com um grupo metileno ativo pode ser mostrada por uma equação similar:

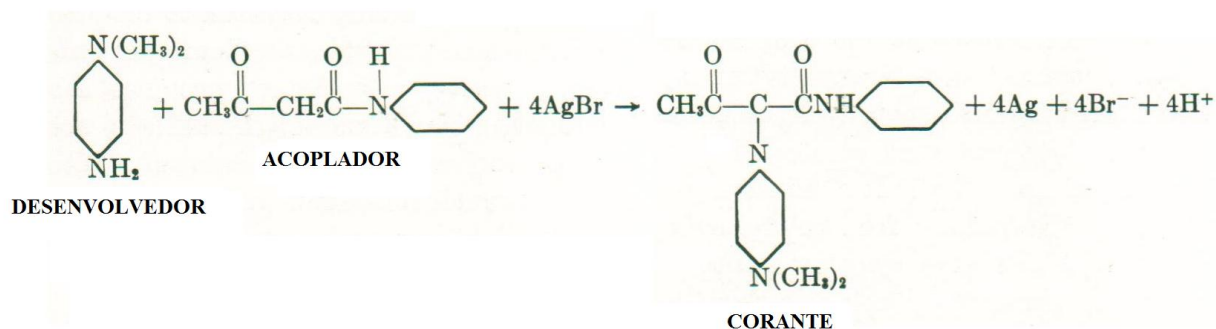


Figura 67: Equação de desenvolvimento de uma imagem de prata com uso de acoplador que reage com um grupo metileno ativo (adaptado de NEBLETTE, 1962, p.244)

Certos acopladores fenólicos possuem a posição de acoplamento ocupada por um átomo de cloreto ao invés de um hidrogênio. Neste caso, o cloreto é removido da molécula durante o acoplamento e o mesmo corante é formado, como se o cloreto não estivesse presente. Exemplificando:

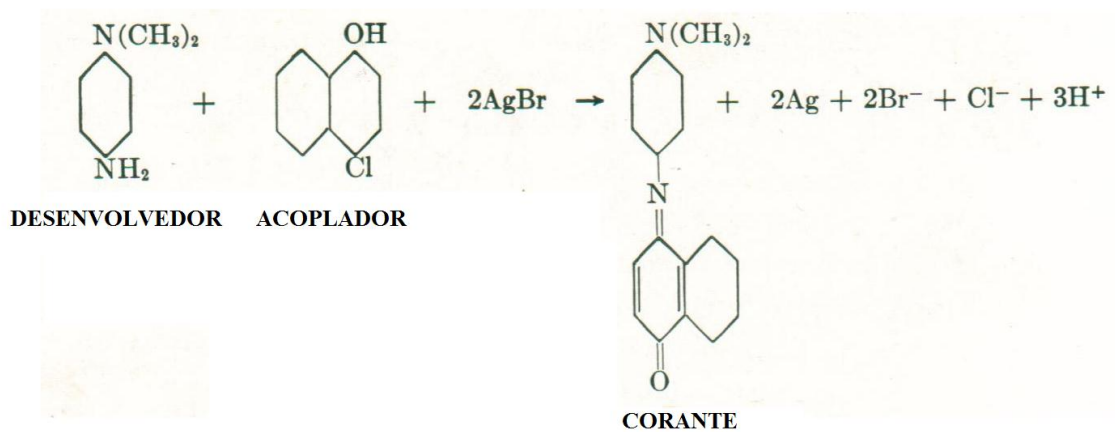


Figura 68: Equação de desenvolvimento de uma imagem de prata com uso de acoplador fenólico (adaptado de NEBLETTE, 1962, p.244)

Somente duas moléculas de brometo de prata são reduzidas, e duas moléculas de ácido hidrobromico e uma molécula de ácido hidroclicórico são liberadas. Na prática, durante o desenvolvimento simultâneo da imagem de prata e da imagem colorida, reações similares a esta ocorrem, mas alguns dos desenvolvedores oxidados reagem com o sulfito, que é normalmente incluído em todas as soluções de desenvolvedores. A reação pode ser representada como:

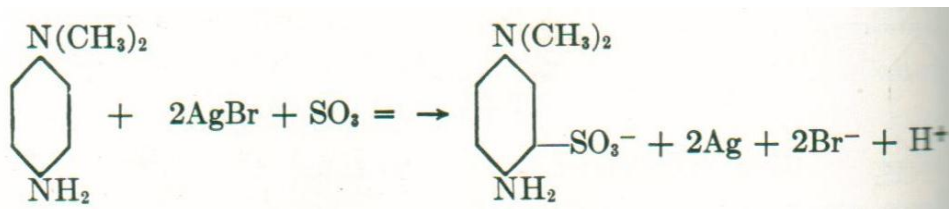


Figura 69: Equação de desenvolvimento de uma imagem de prata enfatizando a reação entre desenvolvedor e grupo sulfito (adaptado de NEBLETTE, 1962, p.244)

Em adição, alguns desenvolvedores são oxidados pelo oxigênio do ar, formando os corantes sem a formação da prata, o que dificulta a demonstração experimental da proporção de 4:1 da quantidade de prata em relação à de corante formado (ou 2:1 no caso de acopladores cloro-substituídos), como indicado pelas equações anteriores.

A reação de acoplamento foi investigada por Flannery e Collins<sup>92</sup>, que usaram desenvolvedores sem sulfito, mas não mencionaram quaisquer etapas específicas de eliminação do oxigênio. Para o acoplador **ciano**, 2-4-dicloro- $\alpha$ -naftol, eles encontraram 1.83 moléculas de prata para cada molécula de corante formado durante a reação de desenvolvimento. Isto está relativamente de acordo com o valor 2, predito pela equação para um acoplador cloro-substituído. Para o acoplador **magenta**, 1-*p*-nitrofenil-3-metil-pirazolona, 3.64 moléculas de prata por molécula de corante formado; e para o acoplador **amarelo**, furoil-2-acet-2',4'-xilidido, 3.4 moléculas de prata por molécula de corante. Estes resultados estão relativamente em acordo com o valor teórico de 4. O desvio destes resultados em relação aos valores teóricos podem ser atribuídos aos erros experimentais, bem como a qualquer erro nas próprias equações, pelo fato de a estrutura dos corantes formados por um número de acopladores ter sido determinada de acordo com as estruturas dadas pelas equações.

## 9.2 – Acopladores coloridos:

Os corantes obtidos por desenvolvimento com acopladores também são grandemente utilizados na fotografia tricolor. Todavia, estes corantes têm certas características que causam uma significativa perda de qualidade quando uma impressão colorida é feita a partir de uma transparência colorida, ou quando uma transparência colorida é duplicada. No caso ideal, o corante **ciano** utilizado na fotografia colorida deve apresentar densidade na região vermelha do espectro, mas nenhuma densidade nas regiões verde e azul. Os corantes **magenta** devem apresentar densidade apenas na região verde do espectro, e também alguma densidade na região azul. Estas densidades dos corantes, quando na região imprópria do espectro, contribuem para o escurecimento e desaturação da imagem no processo de duplicação de uma transparência colorida.

Com o uso de acopladores coloridos, conforme descrito por Vittum e Hanson<sup>93</sup>, estas imperfeições podem ser anuladas. Neste processo, é introduzida dentro do acoplador uma cor que contribui em densidade, em uma dada região do espectro. Essa densidade é justamente igual à densidade indesejada do corante que é formado pelo processo de acoplamento. Tomando o corante **magenta** como exemplo, podemos observar, no gráfico a seguir, as curvas espectrométricas de uma série de concentrações de um corante magenta típico:

---

<sup>92</sup> Flannery e Collins, *Phot. J.* **86B**, 86 (1946).

<sup>93</sup> Vittum e Hanson, Jr., *P. S. A. Journal* **13**, 2 (1947).



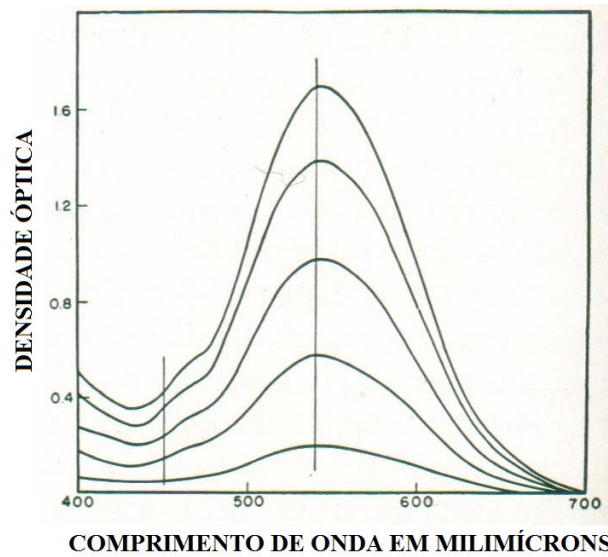


Figura 70: Curvas espectrométricas de um corante magenta típico em diversas concentrações (adaptado de NEBLETTE, 1962, p.246)

Neste gráfico, a densidade se encontra no eixo das ordenadas e o comprimento de onda no eixo das abcissas. O corante possui alta densidade na região verde do espectro, mas também alguma densidade na região azul. A densidade na região azul é a característica que se opõe ao uso deste corante na fotografia colorida. Agora, suponhamos que o acoplador a partir do qual este corante é formado possui coloração amarela, e tem uma curva espectrométrica em uma dada concentração, como mostrado no gráfico abaixo:

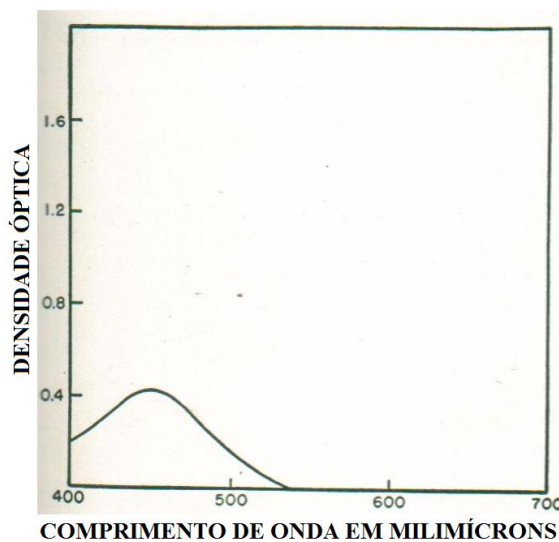


Figura 71: Curva espectrométrica de um acoplador amarelo (adaptado de NEBLETTE, 1962, p.247)

Como o corante magenta é formado a partir deste acoplador, a própria cor do acoplador é destruída. O resultado é mostrado no gráfico a seguir:

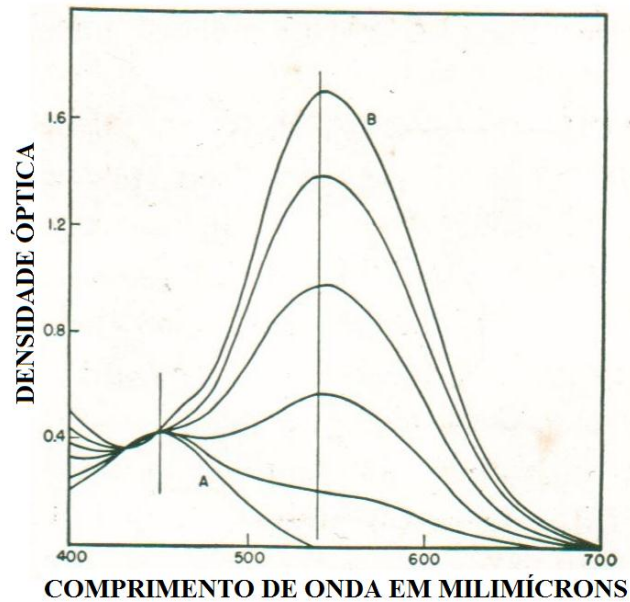


Figura 72: Curva espectrométrica de um corante magenta típico formado a partir de um acoplador amarelo (adaptado de NEBLETTE, 1962, p.247)

A curva representando a cor do acoplador é reproduzida da FIGURA 71 e nomeada como “A”. A concentração máxima do corante magenta, que é formada quando todo o acoplador é utilizado no acoplamento, corresponde à curva de densidade óptica mais alta da FIGURA 70, e é nomeada como “B”. Em condições intermediárias, quando alguma quantidade do acoplador reagiu e alguma quantidade do corante magenta foi formada, a curva espectrométrica da mistura resultante será a soma da curva que representa o acoplador restante (o que não reagiu) e da curva para o corante magenta que foi formado. Várias destas condições intermediárias são mostradas na FIGURA 72.

É possível observar que as curvas representando todas as concentrações do corante passam através do mesmo ponto na região azul do espectro. Esta densidade na região azul do espectro é constante e independe das quantidades do corante magenta formado. Então, a imagem resultante se comporta efetivamente como se o corante magenta não apresentasse absorção no azul. De maneira semelhante, um acoplador de coloração **laranja**, com uma

quantidade apropriada de densidade nas regiões verde e azul do espectro, pode ser exatamente cancelado pelas densidades verde e azul do corante ciano formado a partir daquele acoplador.

Os acopladores que irão formar um corante, tendo as características mostradas na FIGURA 72, podem ser produzidos pelo ataque a um componente colorido na posição ativa daquele acoplador. Então, quando o acoplador reage com o desenvolvedor oxidado para formar um corante, o próprio componente colorido do acoplador é expelido e destruído, e o corante normal é formado. O tipo de reação que ocorre é ilustrado pelas equações abaixo, que representam reações típicas de formação de corantes, A, com um acoplador incolor normal, e B, com um acoplador colorido:

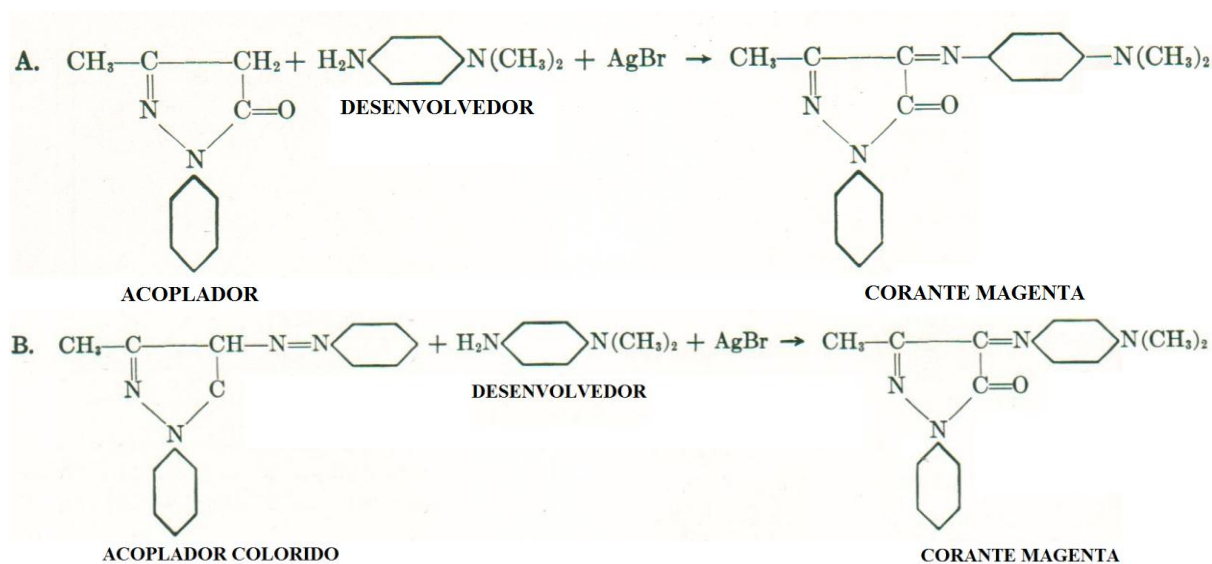


Figura 73: Equações de formação do corante magenta com o uso de A) acoplador incolor e B) acoplador colorido (adaptado de NEBLETTE, 1962, p.248)

O mesmo corante é formado em ambas as reações.

Os acopladores coloridos podem ser usados somente em um processo colorido no qual o acoplador esteja em emulsão, bem como o desenvolvedor, e o acoplador residual (que não forma o corante) seja remanescente no filme e faça parte da imagem final. Acopladores deste tipo foram descritos em várias patentes<sup>94</sup>.

<sup>94</sup> Can. P. 436,354; 436,847; U.S.P. 2,434,272; 2,428,054.

## 10. Processos de *printing-out*<sup>95</sup>:

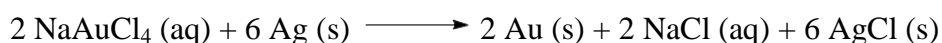
### 10.1 – Processos com prata:

Estes processos incluem papéis em salmoura, albúmen, colódio e papéis de gelatina. A principal diferença deste processo em relação aos demais é que o meio retém os cristais de haleto de prata. O papel em salmoura é sensibilizado com cloreto de prata (insolúvel em água), produzido primeiramente pela imersão do papel em uma solução de sal e, depois, pela imersão do mesmo em uma solução de nitrato de prata, conforme a equação:



O cloreto de prata formado é aderido pelas fibras do papel. No processo com albúmen, os cristais de prata ficam aderidos na superfície do papel, em uma camada de albúmen. Já nos papéis de colódio-cloreto, o albúmen é substituído pelo colódio, e nos de gelatino-cloreto, por gelatina.

A fixação, quando realizada diretamente após a exposição, resulta em cores discordantes do que era esperado, sendo comum a prática de tonalizar a imagem em ouro ou, menos comumente, em platina. Com o ouro, a reação ocorre conforme representado a seguir:



A cor da imagem obtida pela tonalização em ouro depende, em grande medida, da alcalinidade do banho. Banhos ácidos produzem imagens avermelhadas, consistindo em ouro em um estado extremamente fino de divisão; banhos básicos geram imagens em tons marrons ou roxos, nos quais as partículas de ouro são um pouco maiores. Imagens pretas ou bastante escuras são obtidas pela tonalização com platina; imagens em tons marrom-escuros ou vermelho-amarronzados com selênio.

Nos papéis de auto-tonalização, o ouro necessário para o processo é incorporado na própria emulsão. Tais papéis passam, após a exposição, por processos de lavagem e fixação, ou então são colocados em uma solução de sal comum e então fixados, dependendo da cor da imagem desejada.

---

<sup>95</sup> CLERC. *Photography, Theory and Practice*. Nova Iorque: Pittman Publishing Co., 1954. 3ª ed.

## 10.2 – Processos com ferro<sup>96</sup>:

Numerosos processos de impressão utilizando sais de ferro foram descritos no início da fotografia, mas somente os processos de impressão em azul e os de ferro-prata sobreviveram. Todos eles se tratavam de processos de cópia para a reprodução de desenhos com fins mecânicos ou estruturais.

A reação básica que ocorre nos processos de impressão com ferro é a conversão do sal férrico (oxalato, tartarato, citrato ou ferricianeto) ao sal ferroso. Na maioria dos casos, não há uma mudança na cor, sendo necessário empregar uma substância que irá combinar tanto com o sal férrico quanto com o sal ferroso, de modo a formar um produto de redução colorido. Um exemplo típico dos processos de impressão em azul é o que o papel é revestido com citrato férrico amoniacal e ferricianeto de potássio. Sob exposição à luz, os sais férricos são reduzidos aos sais ferrosos e, quando a impressão é colocada em água, o composto ferrocianeto ferroso,  $\text{Fe}_4(\text{FeCN}_6)_3$ , de coloração azul, é formado.

Uma imagem positiva pode ser obtida por meio do desenvolvimento com um composto como o ferricianeto de potássio, que irá combinar com o sal férrico mas não com o sal ferroso, de modo a produzir um produto de redução colorido. Sais ferrosos são capazes de reduzir compostos de prata, platina, paládio, cobre, mercúrio e ouro. Se o papel é revestido com um sal férrico, como o citrato férrico amoniacal e o nitrato de prata, exposto à luz e lavado, o sal ferroso reduz o nitrato de prata e forma uma imagem de coloração densa, em tons marrom-escuros. Papéis deste tipo são frequentemente utilizados para fazer cópias negativas de traçados e planos para uso em impressões em azul.

## 10.3 – Processos com carbono:

O processo de carbono é um processo de impressão pigmentada aperfeiçoado por J. W. Swan, em 1865. O termo carbono surgiu, originalmente, a partir do uso de carbono finamente dividido como pigmento, mas muitos outros pigmentos são agora utilizados para obter imagens com diferentes colorações.

A seda de carbono consistia, essencialmente, em uma fina camada de gelatina contendo um pigmento inerte, que era então utilizada para cobrir um suporte fino de papel.

---

<sup>96</sup> Wall, The Iron Salts, A Summary of Printing Methods, *Amer. Phot.* **16**, 677, 766 (1922); **17**, 4 (1923).

Em uma transferência única, a seda de carbono era primeiramente sensibilizada em uma solução de dicromato de amônio, sendo então seca e exposta à luz. A seda era, então, embebida em água durante alguns minutos, até que a mesma amolecesse e a camada pigmentada se depositasse sobre um papel de transferência, que vinha a ser um papel coberto por qualquer tipo de gelatina endurecida. Após alguns minutos sob leve pressão, a seda de carbono e o papel de transferência aderido eram colocados em água quente. Neste momento, a gelatina solúvel se tornava macia e a seda era removida, deixando a imagem sobre o papel de transferência. A remoção da gelatina solúvel se dava por meio de lavagem em água quente, até que a imagem se mantivesse. A imagem era, então, fixada pelo uso de uma solução de alúmen, seguida de uma breve lavagem, e posteriormente seca<sup>97</sup>.

Por meio da transferência única, a imagem era revertida da esquerda para a direita, a menos que o negativo estivesse sido impresso no verso do papel. A reversão da imagem por dupla transferência era evitada. Neste processo a camada pigmentada era sensibilizada e exposta por transferência única, mas era primeiramente colocada sobre um suporte temporário, podendo este ser celulóide, de vidro, papel encerado ou celofane. A imagem era desenvolvida sobre este suporte temporário, e a imagem pigmentada era transferida para um lençol de papel de transferência coberto por gelatina.

No processo carbro, o lençol de carbono era sensibilizado em uma solução contendo ferricianeto de potássio e dicromato de potássio, sendo então colocado em contato com uma impressão de brometo por 10 a 15 minutos. O lençol e a impressão eram, então, separados, a seda pigmentada era aderida ao papel de transferência e a gelatina solúvel era removida por lavagem em água, exatamente como no processo de carbono. A impressão de brometo era finalmente redesevolvida, podendo ser utilizada em impressões adicionais do tipo carbro. O processo carbro é atualmente utilizado na produção de impressões coloridas.

#### **10.4 – Processos com cromo<sup>98,99</sup>:**

Alphonse Poitevin, em 1855, patenteou um processo fotográfico no qual uma mistura de albúmen, goma arábica ou gelatina, e dicromato de potássio era utilizada para revestir o papel, que era então seco e exposto abaixo do negativo. Após a exposição, o papel era

---

<sup>97</sup> O uso de seda molhada, exposta à luz através de um lençol plástico transparente, de modo a evitar possíveis variações na sensibilidade da imagem causadas pela secagem da seda antes da exposição, foi patenteada por Symmes, U.S.P. 2,381,234 (1943).

<sup>98</sup> Wall, *The Chromium Salts*, *Amer. Phot.* **16**, 613 (1922).

<sup>99</sup> EDER. *History of Photography*. Nova Iorque: Columbia University Press, 1945.

embebido em água, e uma tinta litográfica era aplicada. Como a tinta ficava mais aderida à porção endurecida de gelatina, eram produzidas graduações de cor na imagem, já que as diferentes porções gelatinosas apresentavam diferentes graus de endurecimento e, conseqüentemente, diferentes graus de aderência da tinta. Vários anos depois, em 1904, este processo foi descoberto por Rawlings, de Liverpool, através do qual ficou conhecido como **impressão à óleo**. Rawlings usava pincéis, ao invés de rolos, para aplicar a tinta, o que possibilitava o controle dos diferentes tons da imagem pela variação da quantidade de tinta aplicada. A impressão à óleo foi utilizada por muitos pictorialistas, particularmente por Charles Puyo e Robert Demachy, de Paris. Este último popularizou, posteriormente, a **transferência à óleo**, na qual a tinta era transferida para um papel plano.

Garnier e Salmon, começando a partir da patente de Poitevin, descreveram, em 1858, um processo similar. A diferença era que um pigmento finamente dividido era pulverizado sobre a imagem. Este foi o início do tão chamado processo *powder*, aplicado principalmente aos processos de cerâmica. Processos deste tipo, introduzidos pelo belga Sury (1984) e pelo italiano Namias (1922), caíram nas graças de um pequeno grupo de pictorialistas europeus.

O ponto inicial dos processos bromoil, carbro e outros similares foi a descoberta de que a prata de uma impressão de brometo de prata, na presença de dicromato, é capaz de restituir a gelatina insolúvel sem exposição à luz. Esta descoberta foi feita por H. F. Farmer, em 1889. Já, em 1905, Manly patenteou um processo conhecido como **ozobromo**, no qual um lençol de seda pigmentada era imerso em uma solução de dicromato de potássio, ferricianeto e brometo e, então, colocada em contato com uma impressão de brometo por alguns minutos. Isto resultava na formação de uma imagem de gelatina diferencialmente endurecida no lençol pigmentado que era, então, transferido para outro suporte. A gelatina solúvel em água era eliminada por meio da lavagem do lençol com água morna, de modo a produzir uma imagem pigmentada exatamente da mesma maneira que no processo de carbono. O ozobromo foi revivido em sua forma melhorada em 1919, por H. F. Farmer, e chamado de processo *carbro*. O bromoil, impressões a óleo a partir de brometos, foi sugerido por E. J. Wall e praticamente extinguido por C. Welborne Piper, em 1907.

No processo bromoil, uma impressão de brometo era descolorida em uma solução contendo um dicromato, brometo de potássio, e ferrocianeto de potássio ou um sal cúprico (geralmente um cloreto ou sulfato), que resultava na corrosão da gelatina. A impressão de brometo era, então, embebida em água, que é repelida pela gelatina endurecida. Um pigmento

oleoso, aplicado com um pincel, aderiu às porções de sombra da imagem, sendo repelido pelas partes mais elevadas da mesma, que se tornaram realçadas pela ação da água. Então, era construída uma imagem pigmentada sobre a gelatina diferencialmente endurecida.

### **10.5 – Processos com compostos diazo:**

Em 1890, Green descobriu que a primulina diazotizada, quando exposta à luz, não é altamente capaz de se combinar com compostos fenólicos ou amino para formar um corante do tipo azo. Green, Cross e Bevan patentaram o processo de primulina, tendo sido este o primeiro processo realizável deste tipo.

O primeiro processo verdadeiramente bem sucedido, todavia, era baseado nas patentes de Kogel e Neuenhaus (1924). Eles descobriram que, se fossem escolhidos os compostos fenólico e amino apropriados, se os papéis fossem cobertos com um composto diazo sensível à luz, e se fossem utilizados um agente acoplador e um composto ácido estabilizador, fazia-se necessária apenas a neutralização do componente ácido estabilizador para permitir a combinação do agente acoplador com o composto diazo, de modo a formar uma imagem de corante azo.

As duas variações do processo diazo para uso comercial diferem essencialmente no modo pelo qual o acoplador é utilizado. No processo seco, o componente acoplador e as substâncias estabilizadoras que mantêm uma condição ácida do meio são colocadas juntas, de modo a revestir o papel ou o filme base para a imagem. Depois da exposição, a imagem é desenvolvida por exposição à amônia aquosa volatilizada. Em uma máquina completamente automática, impressões finalizadas podem ser produzidas em cinco segundos. Na modificação úmida ou semi-seca deste processo, somente o sal diazo contendo uma pequena quantidade de material estabilizante é utilizado para revestir a base para a imagem. Seguinte à exposição, uma solução do componente acoplador é aplicada para sensibilizar a superfície. Se a solução desenvolvedora estiver na alcalinidade apropriada, um acoplamento praticamente instantâneo forma o corante azo.

Os papéis diazo atuais encontraram seu maior uso na cópia de planos e traçados, tendendo por este motivo a substituir a impressão em azul, há muito estabelecida no mercado. Para esta proposta, os papéis diazo possuem as seguintes vantagens: a) velocidade, já que a exposição e o acoplamento requerem apenas 2 ou 3 minutos, e, no processo seco, a impressão não requer secagem, b) produção de uma imagem positiva, c) não apresentar expansão ou



contração no material, como ocorre na impressão em azul e em outros processos similares, por meio da molhagem e secagem do papel.

Apesar de muitas cores diferentes serem possíveis, a linha comercial mais importante é a linha de papéis em preto, azul e sépia. Materiais de tonalização contínua, produzindo impressões em preto, sépia e azul se encontram disponíveis comercialmente. Estes, entretanto, possuem uma escala de exposição limitada, se comparada à dos papéis para impressão convencionais, e têm sido atualmente empregados fortemente onde uma grande quantidade de impressões a baixo custo é requerida.

## CAPÍTULO 3

### A EXPERIMENTAÇÃO NO ENSINO DE QUÍMICA

Em uma perspectiva na qual o ensino está diretamente conectado ao cotidiano do educando, tomamos como ponto de partida a proposta do educador americano John Dewey, que afirma que a valorização do **fazer** por parte do educando possibilita uma associação entre a sua realidade, ou cotidiano, e o pensamento reflexivo. Aliado ao fazer, está o **pensar**, relacionado ao que é observado no cotidiano e aos conceitos cognitivos que o educando já possui. Trazendo isto para o âmbito do ensino de ciências, vemos que a experimentação no ensino vem a ser uma atividade que potencializa a articulação entre fenômenos e teorias, ao considerarmos o **aprender** ciências como produto da relação entre fazer e pensar.

Procurar explicações para fenômenos observáveis variados dentro do que se conhece, da realidade em que se vive, faz com que as experiências individuais, tanto dos educandos quanto dos educadores, influenciem positivamente o pensar. Isto se dá por meio da existência de diferentes olhares acerca do mesmo fenômeno, o que proporciona um pensamento investigativo que, mesmo apresentando certas semelhanças no proceder, não está limitado a um único método, ou caminho.

No momento da realização de uma atividade experimental, quando é solicitado ao aluno que explique o que está sendo observado, o mesmo se utilizará dos conceitos teóricos que possui, tendendo a fazer generalizações. É justamente esta relação entre o fazer e o pensar, entre prática e teoria, que denominamos de relação teoria-experimento. A importância desta relação reside no fato de que é impossível, a qualquer ser humano, a explicação de um fenômeno observável sem a utilização de conceitos teóricos prévios. Tais conceitos são inerentes ao próprio ser e adquiridos ao longo do tempo, seja por meio de experiências de vida – o que influenciaria diretamente sua visão de mundo –, seja por meio do estudo – e do crescimento intelectual adquirido com ele.

A capacidade de previsão e de generalização de uma teoria é o que confere à mesma um caráter investigativo. Cabe ao educador, portanto, usar seu conhecimento para transformar roteiros mais simples, que muitas vezes abordam apenas os materiais e os procedimentos

experimentais, em roteiros mais ricos e elaborados, ao inserir atividades que contemplem estas previsões e generalizações, uma vez que as experiências investigativas proporcionam a aprendizagem de atitudes e valores que vão além do conteúdo abordado sendo, portanto, de extrema riqueza na formação do aluno enquanto cidadão.

A atividade experimental que será proposta neste trabalho pode ser caracterizada como uma atividade demonstrativa-investigativa, uma vez que objetiva a observação de fenômenos simples durante as aulas, com o intuito de utilizá-los como ponto de partida para a abordagem de conceitos e outros aspectos teóricos relevantes às disciplinas trabalhadas, relacionando o fenômeno a estes últimos.

A abordagem demonstrativa-investigativa visa, ainda, minimizar a desarticulação muitas vezes existente entre aulas teóricas e de laboratório, buscando possibilitar uma

“maior participação e interação dos alunos entre si e com os professores em sala; melhor compreensão por parte dos alunos da relação teoria-experimento; o levantamento de concepções prévias dos alunos; a formulação de questões que gerem conflitos cognitivos em sala de aula a partir das concepções prévias; o desenvolvimento de habilidades cognitivas por meio da formulação e teste de hipóteses; a valorização de um ensino por investigação; [...], entre outros.” (SILVA, MACHADO, TUNES, 2010, p. 246)

Sendo, portanto, teoricamente orientada, nesta proposta o professor atua como mediador, estimulando a descoberta de novos conceitos por parte dos alunos. Isto vai de encontro à perspectiva de utilização da atividade experimental em seu sentido reduzido, ou seja, enquanto facilitadora da aprendizagem quando vista exclusivamente como concretizadora das teorias científicas. A atividade investigativa possui uma abrangência muito mais ampla, pois possui uma finalidade em si própria, permitindo com isso a formação e o desenvolvimento do pensamento analítico. Seu enorme potencial enquanto atividade criadora reside justamente no fato de que, para entendermos o todo, faz-se necessária a fragmentação do mesmo em partes, e reconhecendo estas partes podemos recombina-las de um modo inteiramente novo e único (este último, enquanto formação individual do pensamento).

Vemos, então, que realizar atividades de caráter unicamente comprobatório e reprodutivo acaba por empobrecer a relação existente entre o homem e o mundo concreto, pois impossibilita um aprofundamento na relação teórico-prática. Por isso, é importante que as atividades experimentais sejam realizadas na perspectiva de experiências abertas, ou seja, aquelas em que não há a necessidade de obter dados quantitativos próximos aos tabelados na literatura.

A interdisciplinaridade e a contextualização se fazem aliadas nessa abordagem que privilegia a visão de mundo do educando, já que a complexidade da vida moderna pede uma diversificação nas formas de abordagem dos fenômenos, que há muito já deixou de ser simplista. Para suportar esse novo contexto, os conteúdos de Química, por exemplo, não se fazem suficientes, sendo necessária a inserção de vários outros conceitos provenientes de outras disciplinas, como Física, Biologia, Artes, História, entre outros. E é em face destas questões que se encaixa perfeitamente a perspectiva CTS de ensino.

Ainda que não disponhamos de um espaço físico especializado para a realização de práticas experimentais, a perspectiva CTS nos garante que é possível privilegiarmos a relação teoria-experimento. Para tal, devemos ampliar nosso entendimento acerca do que é sala de aula e do que é uma atividade experimental. Se tivermos claramente em nossas mentes que espaços que fazem parte da vivência cotidiana dos alunos podem atender às mais variadas demandas de interesses da comunidade e da escola, dentro do contexto em que estão inseridas, encontraremos uma enorme diversidade de espaços com capacidade de realização de atividades experimentais potencialmente significativas. Dentre eles, podem estar: o jardim da escola, a caixa d'água, a horta, a cantina, a cozinha, uma fábrica à qual pode-se fazer uma visita planejada, praças próximas à escola, supermercados, farmácias, etc.

É diante de tudo o que foi aqui exposto que ratificamos a inserção de atividades experimentais demonstrativas-investigativas no contexto escolar, face a seu grande potencial enquanto atividade imaginativa criadora, se bem empregada.

E então... Vamos experimentar?

## CAPÍTULO 4

### PROPOSTA EXPERIMENTAL

**TEMA:** Reações inorgânicas

**SUBTEMA:** Reações de oxidação-redução de compostos férricos

**TÍTULO:** É possível imprimir uma imagem em uma superfície diferente do papel fotográfico, sem a utilização de um equipamento específico de captura de imagens, ao ar livre, fazendo uso apenas de reações químicas?

#### INTRODUÇÃO:

Numerosos processos de impressão utilizando sais de ferro foram descritos no início da fotografia, mas somente os processos de impressão em azul e os de ferro-prata sobreviveram. Todos eles se tratavam de processos de cópia para a reprodução de desenhos com fins mecânicos ou estruturais.

A **cianotipia** é um processo fotográfico de impressão de imagens baseado especificamente nas propriedades fotossensíveis de alguns sais férricos. O nome do processo é derivado do grego *cyanos*, que significa azul escuro, pelo fato de as imagens produzidas serem apresentadas com esta coloração. Os cianótipos, como são chamados os produtos do processo da cianotipia, podem ser obtidos tanto a partir de negativos comuns quanto de desenhos ou reproduções feitas em materiais transparentes ou translúcidos.

O desenho original atua como um negativo, não sendo necessária a revelação da imagem, uma vez que a mesma aparece diretamente na base fotográfica e se transforma em permanente após lavagem com água. Para que o processo funcione, é necessário que a impressão seja feita por contato e com exposição à luz. A fonte de luz mais adequada para a produção de um cianótipo é o sol. Outras fontes, como lâmpadas de quartzo de 1000W ou lâmpadas ultravioleta, também podem ser utilizadas.

A reação básica que ocorre nos processos de impressão com ferro é a conversão do sal férrico (oxalato, tartarato, citrato ou ferricianeto) ao sal ferroso. Na maioria dos casos, não há uma mudança na cor, sendo necessário empregar uma substância que irá combinar tanto com o sal férrico quanto com o sal ferroso, de modo a formar um produto de redução colorido. Sais ferrosos são capazes, ainda, de reduzir compostos de prata, platina, paládio, cobre, mercúrio e ouro.

### **MATERIAIS:**

- 12 copos plásticos descartáveis transparentes de, aproximadamente, 150mL;
- 12 espátulas ou colheres de plástico;
- 12 tampas de garrafa PET;
- 6 pincéis largos;
- 6 frascos de plástico de, no mínimo, 300mL;
- 6 panos de chão desengomados, retalhos de seda ou camisetas de algodão (pode ser qualquer superfície ou tecido celulósido resistente à lavagem) → **IMPORTANTE:** o tecido deve estar desengomado;
- 6 caixas de papelão desmontadas;
- 6 lápis, canetas ou pincéis atômicos;
- 6 tesoura;
- 6 secadores de cabelo;
- 6 potes de sorvete vazios;
- 6 placas de vidro ou várias pedras pequenas;
- 6 rolos de papel alumínio;
- 6 bacias (opcional);
- Água destilada;
- Pia;
- Sala que não permita a entrada de luz solar ou com aparato adaptado para tal (as janelas podem ser cobertas por papel pardo ou papel alumínio);
- Cerca de 30g de sulfato férrico amoniacal:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ;
- Cerca de 30g de ferricianeto de potássio (hexacianoferrato(III) de potássio):  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

**OBS.:** A quantidade de materiais proposta considerou a montagem de kits iguais para uma turma com 30 alunos, divididos em 6 grupos de 5 alunos.

## **PROCEDIMENTOS:**

**Parte 1:** pode ser realizada com a luz acesa

- 1) Encher uma das tampas de garrafa PET, com o auxílio de uma espátula, de sulfato férrico amoniacal;
- 2) Despejar o sal em um dos copos plásticos e completá-lo com água destilada, até a altura de aproximadamente 1 dedo a partir da borda;
- 3) Com a mesma espátula, mexer a solução, até que todo o soluto seja solubilizado;
- 4) Encher a outra tampa, com o auxílio da outra espátula, de ferricianeto de potássio;
- 5) Despejar este outro sal no outro copo plástico e completá-lo com água destilada, até a altura de aproximadamente 1 dedo a partir da borda;
- 6) Com a mesma espátula, mexer a solução, até que todo o soluto seja solubilizado;
- 7) Cobrir os copos contendo as soluções com o pote de sorvete virado para baixo;
- 8) Deixar as soluções em repouso durante 30 minutos;
- 9) Enquanto as soluções estão em repouso, utilizar o lápis para fazer um molde com um formato qualquer no papelão, recortando o molde com o auxílio da tesoura;
- 10) Ainda enquanto as soluções permanecem em repouso, cobrir completamente o frasco plástico com papel alumínio, não permitindo qualquer entrada de luz no mesmo;
- 11) Neste mesmo momento, cobrir o pedaço de papelão restante com papel alumínio, de modo a fazer um suporte sobre o qual o tecido será colocado para pintura.

**Parte 2:** deve ser realizada sem a presença de luz

- 1) Verter o conteúdo dos dois copos no frasco plástico coberto com alumínio;
- 2) Homogeneizar a solução;
- 3) Verter um pouco da solução homogeneizada em um dos copos plásticos já utilizados;
- 4) Acomodar o tecido sobre o suporte de papelão revestido por papel alumínio;

- 5) Com a ajuda de um pincel, espalhar a solução no tecido, procurando não encharcá-lo demais;
- 4) Secar o tecido com o secador de cabelo;
- 5) Colocar o molde no local desejado, sobre a parte do tecido no qual foi espalhada a solução, e fixá-lo com a utilização de placas de vidro de pedras pequenas, certificando-se de que não haverá entrada de luz por debaixo do molde;
- 6) Expor, ao ar livre, sob a luz solar, o sistema montado;
- 7) Aguardar alguns minutos, observando a mudança da coloração da solução aplicada, até que a mesma se torne inteiramente azul;
- 8) Retirar o tecido da exposição à luz e lavá-lo em água corrente em uma pia, ou mergulhando o tecido em uma bacia com água, a ser trocada algumas vezes, até a completa remoção da solução que não foi exposta à luz (após o primeiro enxágue, a luz pode ser acesa);
- 9) Secar o tecido com secador de cabelo ou aguardar sua secagem à temperatura ambiente.

#### **OBSERVAÇÃO MACROSCÓPICA:**

Inicialmente são obtidas duas soluções coloridas, uma alaranjada e outra amarela. Após a mistura das mesmas, é obtida uma solução de coloração amarelo-esverdeada. Depois de aplicar a solução no tecido – que foi seco com a ajuda do secador de cabelo – e expor o mesmo à luz solar, a tonalidade amarelo-esverdeada vai mudando de cor com o passar do tempo, apresentando após poucos minutos tons de verde, até ficar completamente azul.

#### **INTERPRETAÇÃO MICROSCÓPICA:**

Quando as soluções de sulfato férrico amoniacal e de ferricianeto de potássio são misturadas, os reagentes não reagem entre si, pois o potencial de redução do hexacianoferrato(III) de potássio é negativo, sendo igual a  $-0,36V$ , o que garante a não-espontaneidade da reação.

A radiação ultravioleta, presente na luz solar, por ser a radiação de menor comprimento de onda e, conseqüentemente, a mais energética, é a radiação mais propensa a



induzir reações fotoquímicas, atuando como catalisador, ou seja, diminuindo a energia do complexo ativado.

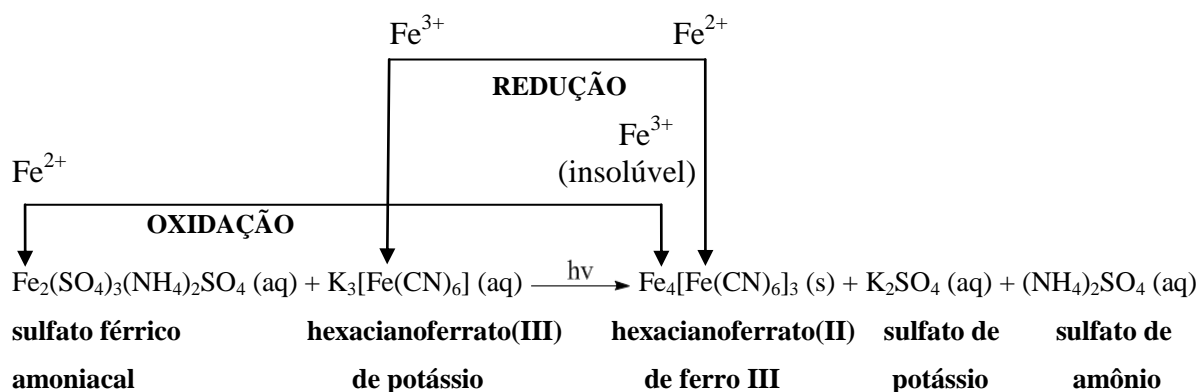
Sendo assim, na presença de luz solar, os íons  $\text{Fe}^{2+}$  do sulfato férrico amoniacal são oxidados a  $\text{Fe}^{3+}$ , enquanto os íons  $\text{Fe}^{3+}$  do hexacianoferrato(III) de potássio são reduzidos a  $\text{Fe}^{2+}$ , formando o hexacianoferrato(II) de ferro(III). Como subprodutos da reação são formados, ainda, o sulfato de potássio e o sulfato de amônio. O sal de ferro formado na reação (o hexacianoferrato(II) de ferro(III)) é bastante volumoso e insolúvel em água.

A não solubilidade deste sal em água pode ser explicada pelo fato de a interação cátion-ânion da própria molécula do sal ser maior que o efeito de solvatação da água sobre ela, mesmo o composto sendo polar. Isso faz com que o sal fique retido entre as fibras do tecido, aderindo-se às mesmas por interagir com as moléculas de celulose presentes nas fibras. Esta interação pode ser explicada pela alta densidade de cargas gerada pelas várias hidroxilas presentes na estrutura celulósida, que é polimérica, formando uma ampla rede monômeros de  $\alpha$ -glicose interligados. Como cada monômero de  $\beta$ -glicose possui 3 unidades hidroxílicas, a interação cátion-ânion presente na molécula do sal formado passa a ser superada, e o sal interage, então, fortemente com a estrutura celulósida.

Durante a lavagem, são removidos do tecido os reagentes não expostos à luz, que por este motivo continuam em sua forma inicial, já que mesmo estando na mesma solução não reagem entre si. São removidos, ainda, os subprodutos da reação, uma vez que todos os compostos formados são solúveis em água. Sendo assim, a água, além da função de remover tais compostos, faz com que a imagem se torne permanente, ao possibilitar a retenção do sal formado pelas fibras do tecido.

A reação de formação do hexacianoferrato(II) de ferro(III) pode ser caracterizada como uma reação de oxidação-redução, ou reação redox, pois os dois processos ocorrem simultaneamente. Para que o sal em questão seja formado, há a necessidade da doação de um elétron de um átomo de ferro do sulfato férrico amoniacal, o que caracteriza o processo de oxidação, e da aceção de um elétron por um átomo de ferro do hexacianoferrato(III) de potássio, o que caracteriza o processo de redução. A reação pode, ainda, ser caracterizada como uma reação fotoquímica, ou seja, que ocorre na presença de luz solar.

## EXPRESSÃO REPRESENTACIONAL:



## INTERFACE CTS:

As aplicações das reações de oxidação-redução são bastante amplas. Uma delas é a galvanoplastia, técnica eletrolítica possui, como principal objetivo, o revestimento da superfície de peças metálicas ou não metálicas (estas últimas, desde que sejam condutoras de corrente elétrica) de modo a aumentar durabilidade desses materiais evitando, entre outros fatores, sua corrosão. Na biologia molecular, os processos redox têm grande importância, já que estão intimamente presentes na cadeia de reações químicas da fotossíntese e da respiração (a nível molecular), processos que vêm a ser fundamentais para a vida dos organismos superiores. Na indústria, os processos redox são utilizados, ainda, na redução de minerais para a obtenção de alumínio ou ferro em larga escala. Outros processos de oxidação-redução são, também, o envelhecimento da pele pela ação do sol, o amadurecimento das frutas, o apodrecimento dos alimentos, a ferrugem, a reação de combustão que gera o fogo, etc.

## BIBLIOGRAFIA:

### - Livros:

NEBLETTE, C. B. Photography – Its Materials and Processes. Nova Iorque: D. Van Nostrand Company, Inc., 1962. 1. reimp. da 6. ed. p. 354 – 355.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. Química Inorgânica. Porto Alegre: Bookman, 2006. 3. ed. p. 234.

**- Artigos:**

Flor, Davolos e Correa, *Quím. Nova*, **30**, 1 (2007).

**- Internet:**

BRANDIMILLER, J. B. Exercícios do olhar: a fotografia na educação infantil. Trabalho de conclusão de especialização, UFRGS: 2001. <<http://hdl.handle.net/10183/29265>> Acesso em 27 de setembro de 2012.

< <http://educa.fc.up.pt/ficheiros/fichas/878/Introdu%E7%E3o.pdf>> Acesso em 02 de outubro de 2012.

<<http://www.luizmonforte.com/pensante/cianotipo.htm>> Acesso em 27 de setembro de 2012.

<[http://pt.wikipedia.org/wiki/Rea%C3%A7%C3%A3o\\_redox](http://pt.wikipedia.org/wiki/Rea%C3%A7%C3%A3o_redox)> Acesso em 02 de outubro de 2012.

<<http://www.coladaweb.com/quimica/quimica-inorganica/oxidacao-e-reducao>> Acesso em 02 de outubro de 2012.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Um dos objetivos deste trabalho foi o levantamento teórico acerca do tema fotografia, com o intuito de utilizá-lo como tema gerador para aulas de diferentes disciplinas, numa perspectiva CTS de ensino. O tema fotografia foi escolhido por se tratar de uma invenção de alta tecnologia em cada época de seu desenvolvimento, sendo possível acompanhar o desenvolvimento da Química e das demais ciências junto a este processo. Sendo assim, a abordagem histórica do tema, conforme realizada neste trabalho, é de extrema importância para a compreensão da evolução da ciência como um todo.

Sendo o ensino de Química o foco desta pesquisa, buscamos enfatizar os aspectos químicos do tema, relacionando os conteúdos abordados com as demais disciplinas, sem fugir do tipo de abordagem proposta. O primeiro grande desafio foi identificar, dentro da teoria da fotografia, os conteúdos que possibilitassem uma abordagem química em nível escolar (do 9º ano do Ensino Fundamental ao 3º ano do Ensino Médio). Observamos, então, a grande riqueza do tema, pois dentre tais conteúdos identificamos: equilíbrio químico, funções orgânicas e inorgânicas, fórmulas químicas, nomenclatura de compostos orgânicos, soluções, balanceamento de equações químicas, polímeros, reações de redução, entre outros.

Tendo em vista a grande importância da experimentação no ensino para a compreensão e fixação dos conteúdos por parte dos educandos – por se tratar de uma atividade que potencializa a articulação entre fenômenos e teorias ao procurar explicações para diversos fenômenos observáveis dentro da realidade em que se vive, influenciando positivamente o pensar –, buscamos um conteúdo bastante simples, dentre os conteúdos identificados, para que pudéssemos propor um experimento, ainda na perspectiva CTS de ensino, a ser utilizado como experimento introdutório para a abordagem de tal conteúdo. O conteúdo escolhido foi redução, e o experimento proposto foi a reprodução de um processo de impressão de imagens realizado nos primórdios das pesquisas fotográficas: a cianotipia.

O experimento proposto mostrou-se bastante rico, pois por meio dele é possível, por exemplo, abordar a evolução da Química enquanto ciência, a utilização atual de processos descobertos há muitos anos (no caso, a redução) e sua importância para esta ciência, além de

discutir sobre a evolução do próprio processo fotográfico com o passar dos anos e sobre a tecnologia envolvida no mesmo. Tudo isso auxilia grandemente o educador, no que diz respeito ao processo de construção do conhecimento dos alunos e de sua função enquanto formador de cidadãos. O experimento proposto visa, ainda, diminuir eventuais dificuldades que os educandos possam apresentar na compreensão deste conceito, auxiliando os mesmos em seu processo cognitivo.

Além da proposta experimental realizada, sugerimos, ainda, a utilização do tema fotografia de maneira conjunta pelos educadores de diversas disciplinas no âmbito de sala de aula, pois ao trabalharmos diferentes aspectos e conteúdos acerca de um mesmo tema, possibilitamos ao educando uma maior e melhor compreensão acerca dos fenômenos e tecnologias que fazem parte do seu dia-a-dia. Com isto, formamos um cidadão mais consciente dos processos tecnológicos e dos impactos dos mesmos, bem como da importância da ciência no cotidiano, o que potencializaria, ainda, o interesse dos alunos pelos conteúdos escolares.

É diante disto que, sendo a fotografia um tema bastante amplo, tanto no aspecto químico quanto no das demais ciências, notamos a importância da continuação dos estudos científicos dentro deste tema, visando a realização de futuros trabalhos potencialmente úteis no ambiente escolar e social. Satisfeitos com os resultados alcançados neste trabalho, esperamos que os mesmos sejam de grande valia para os professores de ciências, pois é pela transformação do ambiente em que vivemos que seremos capazes de, um dia, transformar o mundo.

## REFERÊNCIAS

BUSSELLE, M. Tudo sobre fotografia. São Paulo: Thomson Pioneira, 1979. 11. reimp. da 1. ed.

CLERC. Photography, Theory and Practice. Nova Iorque: Pitman Publishing Co., 1954. 3. ed.

Focal Encyclopedia of Photography. Nova Iorque: The Macmillan Co., 1956.

FOLTS, J. A; LOVELL, R. P; JUNIOR, F. C. Z. Manual de Fotografia. São Paulo: Thomson Learning, 2007.

HAWKINS. Pigment Processes. H. W. Greenwood & Sons, Londres.

HENNEY; DUDLEY. Handbook of Photography. Nova Iorque: McGraw-Hill Book Co., Inc., 1939.

Lei de Diretrizes e Bases da Educação Nacional. Lei nº 9.394, de 20 de dezembro de 1996.

MOREIRA, M. A. Teorias de Aprendizagem. São Paulo: Editora Pedagógica e Universitária Ltda., 1999. p. 151 – 164.

NEBLETTE, C. B. Photography – Its Materials and Processes. Nova Iorque: D. Van Nostrand Company, Inc., 1962. 1. reimp. da 6. ed.

SANTOS, W. L. P. dos; GALIAZZI, M. C.; JUNIOR, E. M. P.; SOUZA, M. L.; PORTUGAL, S. O Enfoque CTS e a Educação Ambiental: Possibilidade de “ambientalização” da sala de aula de Ciências, *in: SANTOS, W. L. P. dos; MALDANER, O. A. (org.). Ensino de Química em Foco. Ijuí: Ed. Unijuí, 2010. Capítulo 5. p. 131 - 157.*

SILVA, R. R. da; MACHADO, P. F. L.; TUNES, E. Experimentar Sem Medo de Errar, *in*: SANTOS, W. L. P. dos; MALDANER, O. A. (org.). *Ensino de Química em Foco*. Ijuí: Ed. Unijuí, 2010. Capítulo 9. p. 231 - 261.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. *Química Inorgânica*. Porto Alegre: Bookman, 2006. 3. ed.

## INTERNET

Flor, Davolos e Correa, *Quím. Nova*, **30**, 1 (2007). Presente em <[http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422007000100027&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422007000100027&script=sci_arttext)> Acesso em 02 de outubro de 2012.

<[portal.mec.gov.br/seb/arquivos/pdf/blegais.pdf](http://portal.mec.gov.br/seb/arquivos/pdf/blegais.pdf)> Parâmetros Curriculares Nacionais (Ensino Médio). Acesso em 01 de maio de 2011.

<<http://www.luizmonforte.com/pensante/cianotipo.htm>> Acesso em 27 de setembro de 2012.

< <http://educa.fc.up.pt/ficheiros/fichas/878/Introdu%E7%E3o.pdf>> Acesso em 02 de outubro de 2012.

<<http://www.coladaweb.com/quimica/quimica-inorganica/oxidacao-e-reducao>> Acesso em 02 de outubro de 2012.

# APÊNDICES

## FOTOS DA REALIZAÇÃO DA PROPOSTA EXPERIMENTAL

