

Artigo

A Química e as Cores

Martins, G. B. C.; Sucupira, R. R.; Suarez, P. A. Z.*

Rev. Virtual Quim., **2015**, 7 (4), 1508-1534. Data de publicação na Web: 5 de maio de 2015

http://www.uff.br/rvq

Chemistry and Colors

Abstract: This paper presents a general overview about colors and light related to chemical compounds. In a first approach, it is introduced a brief discussion about colors and light and how they manifest and interact with our vision. Thus, it is described how colors are formed from organic and inorganic compounds and it is also discussed how luminescent compounds function. The main aim of the work is to work with basic concepts of chemistry in a practical approach, in way to make this paper an introduction and an experience to the world of colors in chemistry.

Keywords: Colors; Chromophores; Luminescent compounds.

Resumo

Este artigo apresenta uma visão geral sobre a formação de cores a partir de compostos químicos. Numa primeira abordagem, discute-se o que são cores e luz e como estas se manifestam e interagem com a nossa visão. Segue-se com uma descrição básica de como as cores são manifestadas a partir de compostos orgânicos e inorgânicos, assim como é o funcionamento de compostos luminescentes. A ideia principal é trabalhar com conceitos e exemplos práticos, de modo a fazer deste artigo uma introdução e uma experiência para o mundo das cores na química.

Palavras-chave: Cores; Cromóforos; Compostos luminescentes.

psuarez@unb.br

DOI: <u>10.5935/1984-6835.20150082</u>

^{*} Universidade de Brasília, Laboratório de Materiais e Combustíveis, Instituto de Química, P. Box. 4478, CEP 70919-970, Brasília-DF, Brasil.



A Química e as Cores

Guilherme B. C. Martins, Renata R. Sucupira, Paulo A. Z. Suarez*

Universidade de Brasília, Laboratório de Materiais e Combustíveis, Instituto de Química, P. Box. 4478, CEP 70919-970, Brasília-DF, Brasil.

* psuarez@unb.br

Recebido em 8 de abril de 2015. Aceito para publicação em 24 de abril de 2015

- 1. Química e visão
- 2. Luz e cores
- 3. Cores em compostos orgânicos
- 4. Cores em compostos inorgânicos
- 5. Compostos luminescentes
- 6. Considerações finais

1. Química e visão

Formas, imagens cores estão diariamente em nossa frente. Entretanto, em um fechar de olhos, todas as formas e cores desaparecem. Na verdade tudo o que vemos são interpretações de sinais que nosso cérebro recebe. Os sinais são captados pelos nossos olhos na forma de luz e transmitidos para nosso cérebro como sinais elétricos, os quais ele interpreta como as imagens e cores que estão na nossa frente, ou melhor, na nossa cabeça. Para adentrar no mundo das cores, nada melhor do que entender, mesmo que basicamente, como é o funcionamento dos nossos olhos, os quais nos ajudam a interpretar o mundo ao nosso redor.

A estrutura do olho humano é muito complexa, entretanto a forma de detecção e transposição da luz como um sinal pode ser explicado de maneira relativamente simples. Na retina do olho há dois tipos de receptores

de luz, os quais posteriormente vão transformá-la em sinais para o cérebro. Estes dois tipos de receptores são os bastonetes e os cones. Os bastonetes são responsáveis pela detecção de cores de penumbra, ou seja, branco, preto e cinza, não distinguindo as demais cores. Já os cones são diferenciados em três tipos, os que absorvem a luz vermelha, a verde e a azul, sendo estes os responsáveis por gerar e distinguir as cores. Posteriormente, com a mistura dos sinais relativos a essas três cores o nosso cérebro consegue formar qualquer outra cor do espectro visível. Este sistema tricromático, que também é largamente utilizado por aparelhos de vídeo, como as televisões e os monitores, é conhecido como RGB (do inglês, Red = vermelho; Green = verde; Blue = azul).

Tanto os bastonetes quanto os cones têm seus respectivos nomes por causa de seus formatos. Ambos possuem em sua estrutura uma molécula que é responsável por receber e captar a luz, a qual está ligada a uma



proteína. Essa molécula é a 11-cis-retinal. A 11-cis-retinal possui uma estrutura derivada do beta caroteno, composto presente nas cenouras, não sendo à toa que este alimento é indicado para melhorar a visão. Nos bastonetes a 11-cis-retinal está unida a uma proteína chamada opsina, por meio de seu grupo aldeído com um grupamento amina presente nos aminoácidos da opsina, formando uma base de Schiff. Assim, é

gerada uma nova proteína, a rodopsina, como pode ser observado na Figura 1. Curiosamente a rodopsina permite a detecção de radiação ultravioleta, faixa que esta fora do espectro visível, porém devido à presença de alguns pigmentos no olho, estes filtram os comprimentos de onda menores que o violeta, não permitindo as suas interações com a rodopsina.¹

Figura 1. Ligação entre a 11-*cis*-retinal com a proteína opsina gerando uma nova proteína, a rodopsina, a qual é o detector de luz do nosso sistema ocular

Quando a rodopsina absorve a energia da luz visível, os elétrons localizados nas ligações duplas conjugadas (mecanismo o qual será explicado adiante com mais detalhes) sofrem uma transição eletrônica indo para um estado excitado de maior energia. Durante a excitação, a ligação dupla entre os carbonos 11 e 12 é rompida e a ligação simples pode girar livremente. Devido a fatores termodinâmicos, quando o elétron libera energia e retorna ao seu estado fundamental,

refazendo a ligação dupla e reestabelecendo o sistema conjugado, a 11-cis-retinal isomeriza para a conformação mais estável, formando a 11-trans-retinal, como pode ser observado na Figura 2. Note que o retinal continua ligada à opsina na forma de uma base de Schiff durante todo este processo. A isomerização do resíduo da retinal na proteína faz com seja gerada uma nova proteína, a batorodopsina.

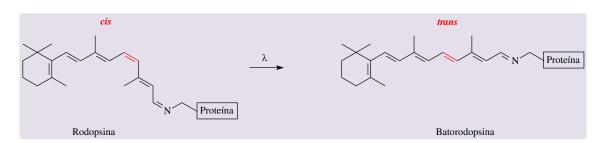


Figura 2. Resíduo da 11-*cis*-retinal ligada na proteína na sua forma *cis*, seguido de sua isomerização para a forma *trans* após a absorção de luz visível

A isomerização do resíduo da retinal para a forma *trans*, quando este está ligado à proteína, gera diversas consequências. Devido a uma maior rigidez conformacional, a cadeia *trans* tem uma maior dificuldade na sua acomodação no interior da proteína se comparada à *cis*, fazendo com que o espaço

ocupado seja maior após a isomerização. Assim, a proteína começa a sofrer uma série de alterações conformacionais, inclusive expelindo a 11-trans-retinal, a qual é novamente isomerizada para a forma cis por enzimas, para voltar a se ligar com as opsinas posteriormente. No entanto, durante as



mudanças conformacionais da opsina após a remoção do isômero *trans* da retinal são gerados sinais elétricos, os quais são enviados ao cérebro, que, após interpretálos, formam na nossa mente as imagens e cores observadas pelos nossos olhos.

No caso dos cones o mecanismo é o mesmo, porém a 11-cis-retinal liga-se a três variações da opsina gerando outras proteínas intermediárias. Enquanto os bastonetes são sensíveis à intensidade de luz e cores de penumbra, os cones são responsáveis pela definição de formas e pelas diversas cores, inclusive suas diferenciações. Apesar deste mecanismo complexo, nossa visão demanda tempo para ser recarregada, isso é por que a velocidade dessas reações é da ordem de picosegundos (10⁻¹²s), permitindo imagens instantâneas o tempo todo. Apesar da isomerização espontânea de ligações cis para trans serem termodinamicamente favoráveis,² como no caso da retinal, para ocorrer esta reação na ausência de luz seria necessário um tempo de aproximadamente 1000 anos, mostrando como é robusto, complexo e perfeito o nosso mecanismo de enxergar.3

2. Luz e cores

Cores e luz são conceitos inerentes e, para o entendimento pleno das cores na química, é preciso compreender o que é luz. A luz série visível uma de ondas eletromagnéticas que compreendem uma parte do espectro eletromagnético. As ondas eletromagnéticas possuem características que a descrevem: a frequência e o comprimento de onda. Sabe-se que a energia de uma onda eletromagnética é igual ao produto de sua frequência pela constante de Planck, ou seja, cada onda possui um nível de energia que depende estreitamente à sua frequência, de modo que quanto maior sua frequência maior será a energia contida na onda. A frequência de uma onda se relaciona inversamente proporcional com o comprimento de onda, de modo que estas duas grandezas descrevem uma onda eletromagnética.4 As fórmulas matemáticas relacionadas às ondas eletromagnéticas estão representadas na Figura 3.

Equação 1: Energia de uma onda eletromagnética

$$E = h x f$$

Equação 2: Velocidade de uma onda eletromagnética

$$v = \lambda x f$$

Figura 3. Equações matemáticas do comportamento de ondas eletromagnéticas, onde **E** corresponde a energia da onda, \mathbf{v} é a velocidade da onda, \mathbf{h} é a constante de Planck, \mathbf{f} é a frequência da onda e \mathbf{E} é o comprimento de onda

A luz visível, ou o espectro visível, é uma parte do espectro eletromagnético cujos comprimentos de onda são identificados como cores pelos nossos olhos, sendo cada cor referente a um comprimento de onda específico. A luz branca, como a proveniente do sol, pode ser simplificada como a mistura de todas as cores, ou a mistura de ondas



eletromagnéticas de várias frequências que abrangem todo o espectro visível. O espectro visível inicia no vermelho, com comprimento de onda em torno de 740 nm, sendo a faixa de menor energia, e termina no violeta, com o comprimento de onda em torno de 380 nm, sendo a faixa de maior energia. As faixas associadas ao comprimento de onda podem

ser analisadas na Tabela 1. Fora dos limites do espectro magnético visível as faixas mais próximas, o infravermelho e o ultravioleta, e também outras faixas além destas não conseguem interagir com nosso sistema de visão, de modo que não geram imagens e cores no nosso cérebro.

Tabela 1. Faixas do espectro visível

Cor	Comprimento de onda (nm)	Frequência (Hz)
Vermelho	625 – 740	480 - 405
Laranja	590 – 625	510 – 480
Amarelo	565 – 590	530 – 510
Verde	500 – 565	600 – 530
Ciano	485 – 500	620 – 600
Azul	440 – 485	680 – 620
Violeta	380 – 440	790 – 680

A cor em compostos químicos pode ser observada quando uma substância absorve um determinado comprimento de onda na faixa do visível. Quando essa frequência é subtraída da luz, por meio da absorção, o resto da luz é refletido, e a cor que se observa é a complementar. O disco de cores, exibido na Figura 4, ilustra de forma

simplificada como ocorrem as cores complementares. Quando um comprimento de onda de uma determinada cor é absorvido, o comprimento de onda percebido é relativo à cor diametralmente oposta no disco de cores. Portanto se uma substância absorve no vermelho, a cor observada será a verde, e vice-versa.

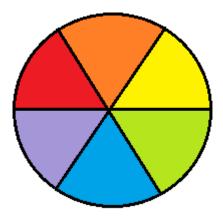


Figura 4. Disco de cores

É importante ressaltar que principalmente três fenômenos físicos podem ocorrer com a

luz quando esta interage com a matéria. Estes fenômenos são: absorção, reflexão e



refração. Na absorção, comprimentos de onda com energia específica são absorvidos por uma determinada matéria e os demais comprimentos de onda são refletidos, sendo observada a cor referente aos comprimentos de onda complementares. Nos extremos, situação onde todos tem-se a comprimentos de onda da luz são absorvidos, gerando-se uma ausência de luz, ou a cor preta, ou nenhum comprimento de onda é absorvido, sendo refletida a luz branca. Quando toda a luz, ou a sua maior parte, atravessa um material sem que haja suficiente reflexão ou absorção, este material tende a ser incolor e translúcido, como por exemplo, os vidros e os líquidos como a água. No entanto, geralmente ocorre um desvio na trajetória da luz, sendo observado um pequeno ângulo nas direções de propagação quando ocorre a mudança do meio. Este desvio direção na de trajetória propagação da luz quando ela atravessa uma superfície é chamado de refração. Um fato interessante sobre a refração é que o ângulo desviado depende da diferença na velocidade de propagação de cada onda nos dois meios, a qual depende do comprimento de onda de

cada onda eletromagnética que compõe a luz e das propriedades da matéria que compõe cada meio, como a densidade. fenômeno pode ser facilmente visualizado em um prisma, onde cada cor da luz vai ser desviada em um ângulo diferente, sendo possível observar a separação das 7 cores principais do arco-íris. Este fenômeno é, também, o responsável pela formação do arco-íris no céu em dias de chuva ou muito úmidos, ou perto de cachoeiras, onde as gotículas de água suspensas na atmosfera agem como um prisma e conseguem separar as cores da luz do sol (Figura 5). Em ambos os exemplos, quando a luz que esta se propagando pelo ar (menos denso) penetra o prisma (mais denso) ou uma gotícula de água (mais denso), a sua velocidade é diminuída. No entanto, a diminuição na velocidade será diretamente proporcional comprimento de onda, fazendo com que os ângulos de refração sejam diferentes. Assim, ondas com menor comprimento de onda terão um ângulo menor e as com maior comprimento terão um ângulo maior. Como resultado, o feixe de luz abre-se num leque, sendo possível diferenciar as cores.



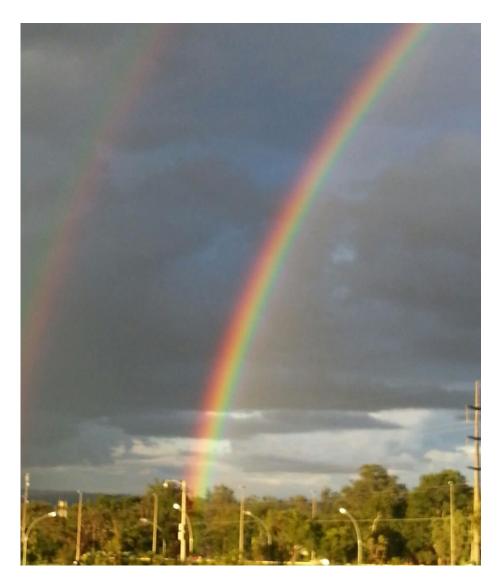


Figura 5. Imagem de um duplo arco íris formado nos céu de Brasília, nos arredores do Instituto de Química-UnB

3. Cores em compostos orgânicos

A maioria dos objetos com os quais convivemos no nosso dia a dia possui cores, como as frutas, as flores, as roupas, os cabelos, entre tantos outros incontáveis exemplos. O que os exemplos citados têm em comum é que suas cores são formadas pela absorção de comprimentos de onda complementares por compostos orgânicos.

Para entender como um composto orgânico absorve energia e consequentemente gera cor, é necessário

entender os conceitos de deslocalização eletrônica e conjugação. Quando é formada uma ligação ②, ou seja, uma ligação dupla ou tripla entre dois átomos, de acordo com②a teoria dos orbitais moleculares (TOM), dois orbitais p paralelos formam um só orbital molecular ligante ②?e outro orbital molecular antiligante ②*. ②Sabe-se, também, que o orbital ②?é o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO), portanto os elétrons desses orbitais são os mais disponíveis na molécula. A medida que se adiciona orbitais ②②conjugados na molécula, os orbitais ②②moleculares adquirem a mesma energia. Nesse ponto os elétrons dos orbitais ②②se



encontram livres para se movimentar no sistema 22 conjugado, de modo que não é possível afirmar que os elétrons estejam fixos em uma ligação, nesse caso diz-se que os elétrons estão deslocalizados.

Para haver conjugação de um sistema 🖫 é necessário simplesmente que haja uma distância de uma ligação simples entre as ligações duplas ou triplas. Não há limite para o número de ligações duplas ou triplas conjugadas em um só sistema. O caroteno, por exemplo, que fornece a cor laranja às cenouras absorvendo os comprimentos de onda azul, mas que também é encontrado em diversas outras plantas e animais, assim como no açúcar mascavo, possui um sistema com onze ligações duplas conjugadas. As ligações duplas ou triplas não necessariamente precisam conter somente átomos de carbono, podendo conter heteroátomos, como por exemplo, conjugação da C=C com a C=O na acroleína, um líquido que absorve comprimentos de ondas apenas na faixa do ultravioleta e é liberado na forma de gás durante a queima de óleos e gorduras. Os carbocátions possuem configuração do tipo sp², portanto seu orbital p vazio também se encontra vertical ao plano, assim como os orbitais 2, de modo que estes também participam de sistemas conjugados deslocalizando os elétrons do sistema. Por exemplo, a prosanilina, um corante que quando em solução fornece uma cor vermelha-rosácea. As estruturas dos exemplos citados podem ser observadas na Figura 6.

Figura 6. Exemplos de sistemas conjugados

Quando a luz incide na molécula é possível que aconteça duas transições eletrônicas: a promoção de elétrons do orbital ligante (HOMO) para orbitais antiligantes (LUMO), as transições $\pi \to \pi *$; e dos elétrons não ligantes para os orbitais antiligantes, as transições n $\to \pi *$. Quanto maior o número de ligações duplas

conjugadas, menor será a diferença de energia entre os orbitais ligantes e antiligantes. Portanto, quanto maior for o número de ligações duplas conjugadas numa molécula, menor será a energia necessária para excitá-la, como está explicito na Figura 7. Em resumo, quando ocorre a absorção de fótons, ocorrem transições HOMO-LUMO, e



quanto maior o número de conjugações no sistema, menor é a diferença de energia de dos transição orbitais HOMO-LUMO, necessitando de ondas com menos frequência para promover as transições eletrônicas. 6,7 Sabendo que a energia de uma onda eletromagnética inversamente é proporcional ao seu comprimento de onda, quanto mais conjugado for um sistema, menor será a energia necessária para excitálo, portanto ele absorverá em comprimentos de onda maiores. Em termos práticos, sistemas contendo várias ligações duplas conjugadas tendem a absorver próximo ao vermelho, enquanto os com poucas ligações duplas conjugadas tendem a absorver na região do violeta e ultravioleta.

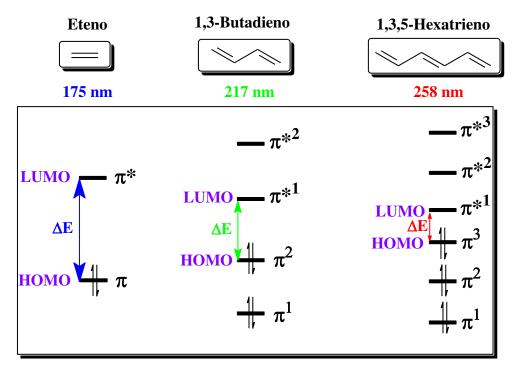


Figura 7. Representação das transições HOMO-LUMO que ocorrem durante a absorção de energia por um sistema conjugado e da diferença de energia relacionada com o número de ligações duplas conjugadas

Nas moléculas, os sistemas conjugados capazes de absorver energia na faixa do visível são denominados cromóforos. É importante salientar que a cor emitida pode sofrer influências eletrônicas de outros grupos próximos ao sistema cromóforo. Estes são grupos presentes na molécula que alteram o comprimento de onda absorvido pelo grupo cromóforo são denominados auxocromos. Os grupos auxocromos podem influenciar o grupo cromóforo de várias maneiras, deslocando o comprimento de onda absorvido para um valor maior (deslocamento batocrômico) ou para um valor menor (deslocamento hipsocrômico) ou alterando a intensidade de absorção dos

comprimentos de onda, de modo a aumentála (efeito hipercrômico) ou diminuí-la (efeito hipocrômico).⁷ Um exemplo deste efeito em sistemas conjugados pode ser ilustrado pela p-rosanilina, citada anteriormente. A prosanilina absorve comprimentos de onda em torno de 539 nm, o que corresponde à faixa da cor verde no espectro visível, em que a cor complementar observada é o vermelhorosáceo. Entretanto, quando seus grupos amina são modificados para grupos aminossulfônicos, este passa a absorver comprimentos de onda na faixa de 591 nm, a qual corresponde à faixa do amarelo, de modo que sua cor passa a ser azul-violácea, como pode ser observado na Figura 8.



Também é importante ressaltar que a mistura de diferentes cromóforos geram diferentes cores, assim como a concentração dos cromóforos no meio influenciam a cor observada (Figura 9). Esta mudança de coloração em função da concentração de

cromóforos em soluções de *p*-rosanilina permitiram o desenvolvimento de um *kit* de análise para a determinação de metanol em combustíveis e bebidas, e de formol em diversos produtos comerciais.^{8,9}

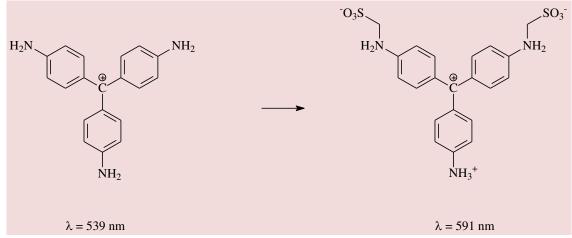


Figura 8. Exemplo de um deslocamento batocrômico, pelo efeito da alteração dos grupos aminas da *p*-rosanilina para grupos aminossulfônicos

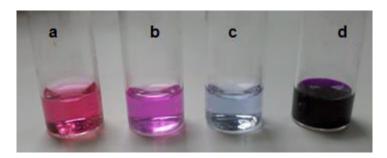


Figura 9. Efeitos da mistura de cromóforos e da diferença de concentrações, onde são apresentadas soluções de: (a) *p*-rosanilina; (b) uma mistura de *p*-rosanilina e seu análogo aminossulfonado; (c) o análogo aminossulfonado; e (d) análogo aminossulfonado em maior concentração. Note que a cor de b corresponde a mistura de a e c

Um dos corantes mais presentes em nosso corpo é a melanina, da qual advém a cor da pele, assim como a cor dos olhos e dos cabelos castanhos. Esse composto também é responsável pelo escurecimento de algumas frutas, como pode ser observado, por exemplo, em maçãs logo após estas serem cortadas. A melanina é sintetizada nos seres vivos por meio da polimerização de aminoácidos, principalmente a tirosina, podendo ter diferentes conformações e

grupos auxocromos. Quando uma pessoa não possui muita melanina na pele, esta tende a ter um leve tom rosado, o qual se deve ao vermelho do sangue devido à hemoglobina (que será discutida mais adiante).

Outra importante classe de corantes orgânicos que possuem destaque pelas variadas cores das mais diversas tonalidades de vermelhos, violetas e azuis encontradas, como por exemplo, no vinho, no repolho roxo, e em diversas frutas como açaí,



jabuticaba, framboesa, morango e cereja, são as antocianinas. A diversidade de cores das antocianinas se deve não só à presença de grupos auxocromos, mas, também, devido a variação do sistema conjugado com a alteração da faixa de pH, fornecendo uma cor

característica para cada uma delas (Figura 10). Este último fato torna as antocianinas largamente aplicadas na química como indicadores de pH, sendo um dos exemplos mais comum o uso do suco do repolho roxo como indicador. 10

$$R^{6}$$
 R^{5}
 R^{7}
 R^{7}
 R^{1}
 R^{6}
 R^{7}
 R^{6}
 R^{7}
 R^{7}

Figura 10. Representação geral das antocianinas e a variação da sua estrutura mediante a variação de pH

As cores das flores também são fornecidas por uma diversidade de corantes naturais. Um exemplo simples que pode ser citado são os bouganvilles (*Bougainvillea spectabilis*), também conhecidos como três-marias. Estas plantas possuem flores das mais diversas tonalidades, que variam entre branco, rosa, vermelho, lilás, amarelo e alaranjado (Figura 11). Os pigmentos responsáveis pela cor das flores dos bouganvilles, assim como de

muitas outras flores e também folhas, são as betalaínas. A variação da tonalidade se dá em função de pequenas variações na estrutura dessas moléculas, mais especificamente pela variação dos aciloligoglicosídeos ligados à estrutura do pigmento. A betalaína é um corante responsável inclusive pela forte cor da beterraba e sua estrutura química geral pode ser observada na Figura 12.





Figura 11. Casa no centro histórico de Cartagena de Índias, na Colômbia, onde Bouganvilles de diferentes tonalidades embelezam a fachada da residência

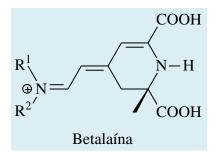


Figura 12. Estrutura geral das betalaínas, onde R¹e R² definem a identidade da betalaína podendo representar os corantes naturais betaxantinas ou betacianinas

Muitos corantes sintéticos são utilizados para o tingimento de tecidos ou para conferir cor a alimentos. Por exemplo, os derivados da anilina, com variadas cores, são corantes largamente utilizados em tintas. Exemplos de corantes sintéticos alimentares são a tartrazina e a eritrozina, de cor verde e vermelha, respectivamente. Há, também, uma diversidade de indicadores de pH sintéticos, como o azul de bromotimol,

vermelho de metila, verde de bromocresol, entre outros. Entretanto, o mais expressivo e conhecido deles é a fenolftaleína, que possui uma variedade de formas dependendo da faixa de pHs,¹⁴ gerando diferentes cores. Na Figura 13 podem ser observadas a estrutura da fenolftaleína e suas modificações em função da faixa do pH e na Figura 14 as cores de cada estrutura em solução. A fenolftaleína em meio ácido ou neutro possui seu carbono



central como parte da função lactona, de modo que nesta forma neutra a fenolftaleína permanece incolor. Aumentando a acidez do meio, abaixo de pH = 0, a lactona é transformada em ácido carboxílico, gerando um carbocátion de cor laranja-avermelhada em solução, devido a conjugação eletrônica. Aumentando o pH do meio, deixando-o

levemente alcalino, ocorre a abertura do anel da lactona, formando-se um carboxilato. Aumentando mais a alcalinidade do meio, ocorre a hidratação da ligação dupla presente no carbono central, desconjugando o sistema de modo a deixar novamente a solução incolor.

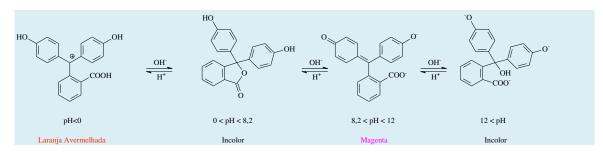


Figura 13. Diferentes conformações que a fenolftaleína consegue obter em diferentes pHs

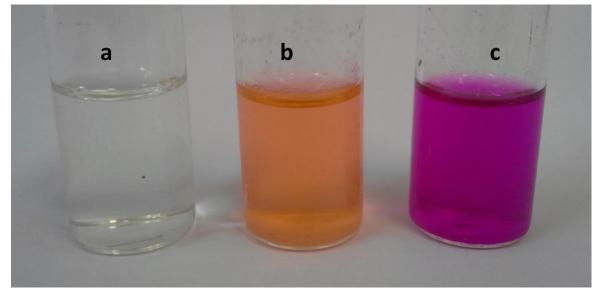


Figura 14. Cores da fenolftaleína em diferentes pHs: (a) incolor, referente a meios ácidos, neutros ou muito alcalinos; (b) laranja, em meio fortemente ácido; e (c) magenta, em meio alcalino

4. Cores em compostos inorgânicos

A diversidade de cores fornecidas por compostos inorgânicos é expressiva, assim como sua presença no dia a dia. Tintas em geral possuem suas cores baseadas em compostos inorgânicos. Neste contexto é importante identificar como compostos

inorgânicos interagem com a luz fornecendo as cores que impressionam as pessoas no seu dia a dia.

A formação de cores em compostos inorgânicos segue o mesmo princípio que as cores formadas nos compostos orgânicos, ou seja, é baseada em transições eletrônicas que absorvem um comprimento de onda da luz, refletindo a cor complementar, a qual é



observada pelos nossos olhos. Entretanto, a diferença entre a formação de cores nos compostos orgânicos e inorgânicos é justamente o tipo de transição eletrônica que ocorre.

Para começar, é importante entender a natureza dos compostos inorgânicos, que, em geral, são sais, óxidos e complexos de íons de metais ou metaloides, havendo, na maioria dos casos, um caráter iônico muito forte nas ligações intermoleculares. Também é importante salientar que os átomos de envolvidos nesses metais compostos possuem uma eletrosfera muito mais volumosa que os átomos presentes em compostos orgânicos, acessando os elétrons dos subníveis d e/ou f, os quais possuem um formato mais difuso, sendo também mais afastados no núcleo, sofrendo, portanto, menor atração, de modo que os elétrons desses orbitais necessitam de menor energia para sofrer transições.

São justamente as transições dos orbitais d-d e dos orbitais f-f, principalmente as transições d-d, que são responsáveis, na maior parte dos casos, pela formação de cor em compostos inorgânicos. Quando um composto possui OS orbitais semipreenchidos, cinco orbitais d os encontram-se no estado degenerado, ou seja, todos possuem o mesmo nível energético, não havendo diferenca de energia entre estes orbitais, de modo que a transição dos elétrons entre eles é livre. Entretanto, este é um estado teórico e na prática um átomo de metal ou seus íons com os orbitais d semipreenchidos estão envoltos solventes ou por ligantes por íons, coordenantes. Estas moléculas ou íons que envolvem os íons metálicos acabam por modificar sua eletrosfera, fazendo com que os orbitais d, antes degenerados, agora possuam diferenças de energia entre si, o que permite, então, que haja transições eletrônicas entre estes orbitais. Este processo pode ser observado na Figura 15. Neste ponto, de acordo com a teoria do campo cristalino, quando os orbitais se orientam no espaço, eles adquirem energias diferentes, formando dois conjuntos de orbitais. O conjunto e possui maior energia e contém os orbitais dz^2 , dx^2-y^2 , e o conjunto t_2 de menor energia contém os orbitais dxy, dxz e dyz.

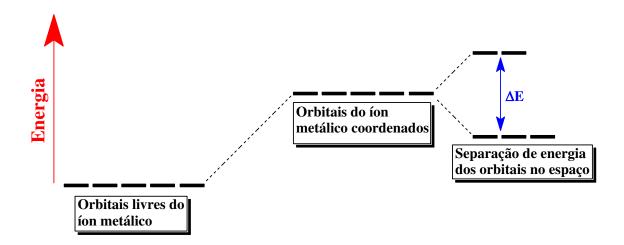


Figura 15. Diferenciação energética dos orbitais d degenerados na presença de ligantes ou coordenantes

Ao contrário dos compostos orgânicos, em que as transições HOMO-LUMO ocorrem entre os orbitais 2 ligante e 22 antiligante, nos

orbitais p, as transições nos compostos inorgânicos são realizadas entre orbitais d-d e f-f semi-preenchidos, as quais necessitam de



menos energia. Isto é fácil de entender, uma vez que os orbitais s e p predominantes nas ligações que formam os compostos orgânicos estão muito próximos ao núcleo, logo os elétrons desses orbitais estão mais suscetíveis à força eletrostática do núcleo, necessitando de uma maior quantidade de energia para realizar uma transição eletrônica. Outro aspecto é que estes orbitais geralmente estão preenchidos, em função da regra do octeto, o que faz com que as transições ocorram apenas entre os orbitais moleculares ligantes e antiligantes, as quais necessitam de mais energia do que simples transições entre orbitais de um mesmo nível. A luz visível não é suficiente para realizar transições do tipo HOMO-LUMO entre os ligantes e antiligantes. orbitais Essas transições são promovidas por ondas eletromagnéticas mais energéticas, sendo elas pertencentes à faixa do ultravioleta. Para a luz do espectro visível, que é menos energética, ser absorvida para realizar este tipo de transição, é necessário que haja a conjugação das duplas ou triplas ligações, o que diminui a barreira energética para a transição dos elétrons, de modo que seja possível absorção de ondas а eletromagnéticas menos energéticas. Já as transições d-d ou f-f necessitam de menos energia, sendo realizadas na presença de luz visível, inclusive em função da menor força atrativa do núcleo sobre estes elétrons, o que os deixa mais disponíveis.

Um exemplo que ilustra a coloração devido às transições envolvendo os orbitais d é o cátion Co²⁺. Dependendo do número de ligantes coordenados a este cátion, ele pode apresentar na forma tetraédrica, apresentando uma coloração azul, octaédrica, cuja coloração é rosa. 15 exemplo, o CoCl₂, quando na sua forma anidra, apresenta uma geometria tetraédrica, com os íons cloreto ligados em ponte em dois cátions Co²⁺. Ao ser hidratado, os íons cloretos são deslocados da esfera de coordenação por 6 moléculas de água, mudando a geometria para a octaédrica. No famoso Galinho de Barcelos (Figura 16), esta propriedade do CoCl₂ é utilizada para indicar a umidade do ambiente e prognosticar a ocorrência de dias chuvosos ou ensolarados, uma vez que o rabo e as assas do galo são impregnadas com esse composto, sendo, assim, possível observar a sua mudança de coloração com a alteração da umidade relativa do ar.

Porém. nem todos os compostos inorgânicos fornecem cores na presença de luz. Como foi dito anteriormente, apenas átomos ou compostos que possuam os orbitais d ou f semipreenchidos podem realizar este fenômeno. Compostos nos quais os átomos ou ânions presentes não possuem elétrons no orbital d, como no caso do Ti⁴⁺, não podem sofrer transições d-d, podendo apenas realizar transições entre os orbitais ligantes e antiligantes, as quais requerem mais energia. Assim, a luz não é absorvida, por exemplo, por compostos de Ti⁴⁺ e V⁵⁺, de modo que são refletidas, resultando em compostos brancos ou incolores. Outro caso em que não são formadas cores é quando o átomo ou molécula possui os orbitais d completos, também impossibilitando as transições d-d, como no caso do Cu¹⁺e do Zn²⁺, resultando, também, em compostos brancos ou incolores. 16 Um exemplo de composto inorgânico que não desenvolve coloração é o quartzo, forma cristalina do SiO₂ encontrada na natureza. Devido ao fato dos orbitais d estarem completamente preenchidos, o quartzo, quando puro, é completamente incolor, como mostrado na Figura 17. No entanto, quando existe a presença, no seu interior, de impurezas contendo cátions de metais de transição dispersos diferentes cores são verificadas. Por exemplo, o quartzo rosa contém cátions Ti³⁺, o roxo, conhecido como ametista, possui cátions Fe³⁺, e o amarelo, ou citrino, tem a presença de Fe²⁺.





Figura 16. Mudança de coloração do Galinho de Barcelos devido a hidratação do CoCl₂, que fica rosa ao ser hidratado e azul quando anidro, usado na tradição portuguesa para indicar a umidade relativa do ar e a possibilidade da ocorrência de chuvas

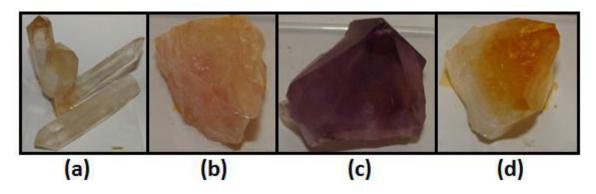


Figura 17. Algumas variedades naturais de quartzo: (a) incolor ou cristal de rocha; (b) rosa; (c) roxo ou ametista; e (d) amarelo ou citrino

Um fato interessante é a possibilidade de se alterar artificialmente as cores do quartzo natural por tratamento térmico. Por exemplo, o citrino, que tem ocorrência natural bastante rara e por isso é mais caro, é produzido artificialmente pelo tratamento térmico da ametista. Com a ajuda de uma mufla, um forno que atinge altas temperaturas, pode-se verificar esta alteração na coloração de forma bastante



fácil: basta manter uma amostra de ametista a 450°C. Com o passar do tempo, a coloração irá paulatinamente se alterando, até que após 9 h a amostra estará completamente amarela. No entanto, se a mufla for aquecida

acima de 700°C a coloração irá sumir completamente e o produto obtido será um quartzo incolor. Este experimento pode-se ser visualizado na Figura 18.

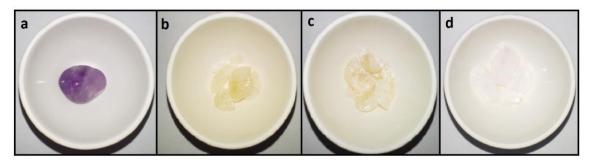


Figura 18. Variações na coloração do quartzo roxo (ametista) em função da temperatura e do tempo de aquecimento, utilizando uma rampa de 20°C/min: **(a)** amostra de ametista de partida; **(b)** após 4 h a 450 °C; **(c)** após 8 h a 450 °C; e **(d)** após 1 h a 700 °C. Note que a ametista trincou e se quebrou em pedaços durante o experimento, o que pode ter ocorrido em função da presença de fraturas na rocha, associada à variação brusca de temperatura

Outra transição possível em compostos inorgânicos é quando a carga de um átomo vizinho é transferida temporariamente para o íon do metal, como acontece em ânions contendo metais e oxigênio, como por exemplo, nos íons permanganato (MnO₄-), dicromato (Cr₂O₇²⁻), entre outros. Nestes compostos, os oxigênios ligados aos íons de metais, que possuem número de oxidação 2-, uma transição eletrônica transferindo um elétron para um orbital do metal, aumentando seu número de oxidação para 1-, consequentemente reduzindo o número de oxidação do metal temporariamente por uma unidade de carga a menos. Este tipo de transição costuma gerar cores mais intensas, como no caso dos permanganatos, os quais possuem cor roxa característica. cor intensa do permanganato pode ser lembrada, em função do tratamento de catapora, em que é indicado um banho de solução aquosa de permanganato, o qual possui cor roxa intensa.

Outro aspecto interessante sobre as transições eletrônicas em compostos inorgânicos pode ser relacionado com o conceito de ácido-base de Pearson, menos difundido no ensino básico de química. Esta definição de ácidos e bases gera um novo conceito para átomos, íons e moléculas, os conceitos de dureza e moleza. Um composto duro possui uma eletrosfera mais retraída pelo núcleo e logo com um menor volume, já um composto mole possui uma eletrosfera mais difusa, que sofre um menor efeito de contração do núcleo, possuindo assim uma eletrosfera mais volumosa. A diferença principal entre um composto mole e um duro é sua capacidade de polarização, em que os primeiros possuem uma eletrosfera que polariza muito mais facilmente. Quanto mais polarizável é um composto, mais suscetível à formação de cores ele é. Um fato ilustrativo deste fenômeno são os halogênios, em que os sais halogenados não apresentam cor, a não serem os iodetos (I⁻), que por se tratarem de bases moles possuem uma leve coloração devido à transferência de cargas. O mesmo ocorrendo nos sais contendo iodato (IO₃-).

Íons metálicos com orbitais ou elétrons livres também podem formar complexos com moléculas orgânicas, chamadas ligantes, as quais podem ou não possuir um sistema conjugado de ligações duplas ou triplas. Neste caso, a coloração do complexo



geralmente é diferente tanto do íon metálico quanto do ligante livre. Essa diferença acontece devido ao fato de a coordenação do ligante orgânico no cátion do metal alterar a densidade eletrônica de ambas as espécies, modificando as energias necessárias para as transições envolvidas. Dois exemplos muito importantes para a vida são a clorofila, de cor verde, e a hemoglobina, de cor vermelha, mostrados na Figura 19, responsáveis, respectivamente, pela fotossíntese nos vegetais e pelo transporte dos gases oxigênio (O₂) e dióxido de carbono (CO₂) pelo sangue nos animais.

Figura 19. Dois complexos de íons de metais com ligantes orgânicos do tipo porfirina essenciais para a vida no nosso planeta: a clorofila e a hemoglobina

A clorofila, um complexo do cátion bivalente de magnésio e de uma porfirina, é a responsável pela cor verde das folhas. Além de colorir o mundo vegetal, a clorofila absorve a energia solar e transforma dióxido de carbono e água em açúcares, base de toda cadeia alimentar do nosso planeta. Em meio ácido o magnésio é deslocado por cátions H⁺ e o ligante fica livre, ocorrendo a perda da coloração verde. Na natureza a clorofila a é o corante mais abundante em plantas. Ela absorve fortemente o comprimento de onda azul, que é o comprimento de onda mais irradiado na superfície da Terra, o que pode ser considerado como o fator que confere a alta eficiência do complexo aproveitamento da energia solar.¹⁷ Nas folhas há também a clorofila b, a qual absorve outros comprimentos de ondas e auxilia no processo de fotossíntese da clorofila,

ampliando o espectro de absorção. 18 Folhas de plantas que ficam expostas ao sol recebem mais radiação, necessitando menos clorofila para realizar a fotossíntese portanto, tendem a ter tonalidades mais claras. Já vegetais que crescem à sombra recebem menos radiação, sendo necessária uma concentração maior de clorofila para realizar a fotossíntese, o que torna a tonalidade das folhas mais escura. 19 No entanto, as plantas possuem nas folhas geralmente outros corantes auxiliares, compostos orgânicos, que têm a função de obter energia utilizando outros comprimentos de ondas, como os carotenos, betalaínas e antocianinas. Estes compostos orgânicos fornecem cores variadas, como tonalidades alaranjadas e avermelhadas, mas a coloração verde da clorofila geralmente se sobrepõe. Este conjunto de pigmentos



absorve uma grande gama de comprimentos de onda do espectro visível, porém o comprimento de onda relativo à cor verde não tem grande participação nos processos fotossintéticos. Isso leva ao fato das cores das plantas serem predominantemente verdes, já que esta cor que não é absorvida acaba sendo refletida.²⁰ Entretanto, essas tonalidades que vão do amarelo ao vermelho são realçadas quando a concentração de clorofila é baixa, o que pode ocorrer pela planta estar com alta exposição ao sol ou

quando a clorofila se decompõe, o que acontece quando a folha começa a morrer. Ainda, algumas plantas possuem folhas que não são verdes, ou possuem manchas de outras cores, como pode ser visto na Figura 20. A presença destas cores distintas segue a mesma linha anteriormente comentada sobre a otimização da captação da energia da luz solar, pela ampliação do espectro eletromagnético absorvido. Nestes casos os tons avermelhados são resultantes da presença de betalaínas.



Figura 20. Imagens de plantas que aparentam a pigmentação auxiliar em suas folhas, onde: (a) é uma bromélia (*Neoregelia bromeliads*) com folhas de cor vermelha intensa; (b) uma suculenta (*Echeveria gigantea*) com alta exposição ao sol evidenciando tonalidades vermelhas devido à baixa concentração de clorofila; (c) bromélia (*Neoregelia bromeliads*) com folhas verdes com manchas amarelas; e (d) quaresmeira (*Tibouchina granulosa*) com folhas novas verdes e folhas velhas avermelhadas

Há compostos inorgânicos que apresentam coloração devida principalmente a fenômenos óticos, sem que as transições eletrônicas sejam as principais responsáveis pela cor observada, como nos minerais

mostrados na Figura 21. Por exemplo, a opala é uma variedade amorfa de quartzo onde existem microesferas de sílica e água imersas em uma matriz constituída também de sílica amorfa, só que com diferente quantidade de



água. Por esse fato, a opala funciona como se fossem dois meios distintos, ocorrendo fenômenos de refração quando a luz passa da matriz para as nanoesferas e vice-versa. Na opala preciosa, que possui alto valor em joalheria, o espaçamento entre as esferas é extremamente regular, resultando na formação de diversas tonalidades de cor que variam conforme o ângulo de incidência da luz, semelhante ao que ocorre na superfície de uma bolha de sabão. Este fenômeno não

se verifica em uma opala normal, que geralmente tem um aspecto leitoso, devido à falta de regularidade no arranjo das microesferas. Outro exemplo é a labradorita, um mineral do grupo dos feldspatos, que apresenta colorações que variam do azul ao verde devido à difração de luz ocasionada por finas lamelas presentes na superfície do mineral, que provocam o fenômeno de iridescência.

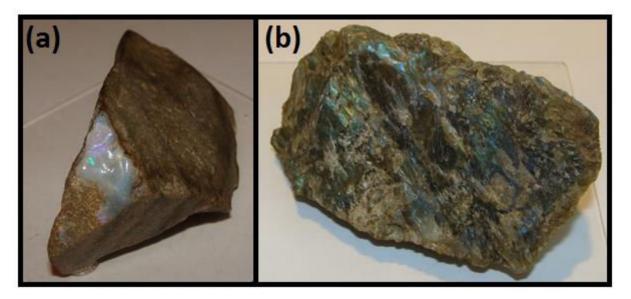


Figura 21. Coloração desenvolvida na superfície de compostos inorgânicos devido a fenômenos físicos: **(a)** opala preciosa; **(b)** labradorita

5. Compostos luminescentes

Foi discutido, até então, acerca de compostos químicos que absorvem certos comprimentos de onda da luz e refletem os comprimentos de onda complementares, formando assim as cores. Entretanto, há certos compostos que tem a capacidade de emitir luz, por diferentes mecanismos, os quais são denominados como luminescentes.

Quando ocorre um fenômeno dessa

natureza, a nível molecular, através do fornecimento de energia, elétrons podem passar de um estado de menos energia para um estado de maior energia. Em condições normais, as moléculas se encontram em seu estado fundamental, ou seja, em seu estado de menor energia. Ao serem expostas a algum tipo de energia, essas moléculas são excitadas de modo a atingir estados energéticos superiores por um determinado período de tempo, antes de retornarem aos seus estados iniciais (Figura 22).²¹



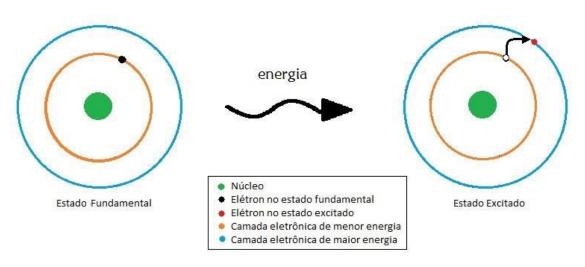


Figura 22. Exemplificação de uma excitação eletrônica em um átomo

De modo geral, os elétrons de uma molécula no estado fundamental se encontram emparelhados, ou seja, encontram-se na forma singlete. Quando há um fornecimento de energia o suficiente para excitar um dos elétrons (um fóton), este pode assumir duas configurações no estado excitado: o estado singlete, no qual não há alteração de spin, e o estado triplete, no qual ocorre a alteração de spin, ilustrado na Figura 23.

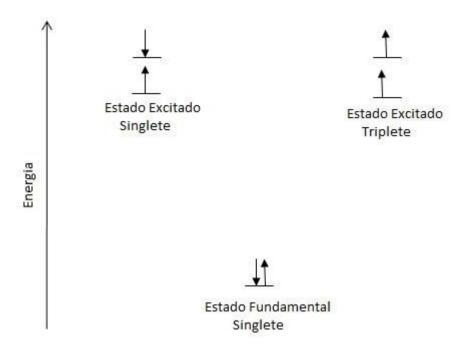


Figura 23. Nível energético fundamental e excitado, singlete e triplete

Diversas são as fontes de energia que podem ser responsáveis por essa excitação molecular, como fontes térmicas, luminosas, sonoras, químicas e bioquímicas. A fonte de excitação é o que determinará o tipo de luminescência observada. Assim, se a energia fornecida é proveniente de uma reação química, por exemplo, será observada a



quimioluminescência; se a fonte de energia for luminosa, teremos a fotoluminescência, e assim por diante.²²

Entretanto, quando a molécula perde o excesso de energia adquirida, em vez de fazer isso na forma de movimento ou calor, este emite luz visível. Este processo em que os elétrons excitados voltam para seu estado fundamental emitindo energia é denominado relaxamento. O processo de relaxação molecular na qual as moléculas dissipam a energia absorvida na forma de luz é propriamente dito como luminescência. Uma

vez que a molécula se encontra no seu estado excitado, esta se torna instável, e uma vez instável a molécula tende a se estabilizar, liberando energia e indo para um estado de energia inferior (normalmente, o estado fundamental). Alexander Jablonski (1898-1990) foi o responsável pela criação de um diagrama (Figura 24) que racionaliza o processo de dissipação de energia a partir do estado excitado, fundamental para a compreensão dos processos de relaxação molecular.²³

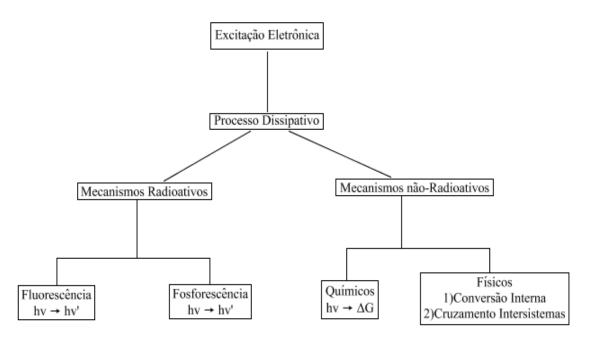


Figura 24. Diagrama do Processo de Dissipação Energética, por Alexander Jablonski

A partir do diagrama de Jablonski se pode inferir que há dois tipos de mecanismos de dissipação de energia. Os mecanismos não radioativos e os radioativos. Os mecanismos não radioativos podem ser divididos em duas outras classes, onde a energia absorvida é dissipada por meios químicos (a energia é transformada em energia para reações químicas, ou seja, Energia Livre de Gibbs), ou físicos com a conversão interna (quando uma molécula dissipa energia passando para um estado eletrônico de menor energia sem emissão de radiação), e o cruzamento intersistemas (o spin do elétron excitado é

invertido e, por exemplo, permite a migração deste para um estado triplete). Já os mecanismos radioativos são caracterizados pelo fato de que a energia absorvida possui uma frequência diferente da energia dissipada luminosamente (hv>hv').

Vários são os contribuintes para que os processos dissipativos radioativos ocorram. Geralmente estas moléculas são extremamente rígidas em suas estruturas, de modo que sua energia não pode ser liberada na forma de movimento. Neste caso a molécula se livra do excesso de energia emitindo luz. Em geral, essas moléculas são



rígidas devido à presença de varias insaturações. Desta forma essas moléculas possuem uma estrutura plana e rígida, em que a energia absorvida não é liberada por meio do movimento dos átomos e estiramento das ligações químicas da molécula. Uma das formas encontradas para

liberar esta energia é por meio da emissão de luz, culminando nos mecanismos de liberação de energia conhecidos como fluorescência e fosforescência. Como exemplo deste tipo de molécula, pode-se citar o quinino, cuja estrutura química pode ser observada na Figura 25.

Figura 25. Estrutura do quinino, uma substância luminescente

Na fluorescência, o retorno de um estado excitado singleto para o estado fundamental também singleto é caracterizado pela sua alta velocidade e eficiência, com tempo de meia vida de 10⁻⁹ a 10⁻⁶ s. Já na fosforescência, a transição ocorre de um estado excitado tripleto para o estado fundamental singleto, onde, por conta dessa não conservação do momento de spin, o processo de dissipação de energia se torna mais lento, variando de 10⁻⁴ s até vários segundos. Essa diferença do tempo de emissão é que diferencia a fluorescência da fosforescência. A luz é emitida rapidamente na fluorescência, de modo que quando a fonte de energia externa interrompe o fornecimento de energia, cessa quase que imediatamente 0 fenômeno luminescência. Por exemplo, nos sinais e placas de trânsito que ficam luminescentes a luz dos faróis, o fenômeno imediatamente cessa com a ausência de luz. Já na fosforescência a emissão de luz por parte das moléculas é mais lento e após cessar a fonte de energia externa, a substância continua emitindo luz por certo tempo. Como exemplo para este fenômeno, podem-se citar alguns interruptores de luz, usualmente utilizados em tempos recuados, absorviam a luz solar para quais

posteriormente brilhar no escuro, indicando sua posição na parede.

Para ilustrar os efeitos dissipativos radioativos do tipo fluorescente, podem ser citadas as lâmpadas fluorescentes e o quinino, substância presente em águas tônicas. As lâmpadas fluorescentes são compostas, basicamente, por um tubo revestido de um pó à base de fósforo, gás argônio e vapor de mercúrio a baixas pressões no seu interior, junto a um par de eletrodos. Quando a corrente elétrica atinge o gás argônio, este emite mais elétrons no interior do tubo, os quais se chocam com o vapor de mercúrio, que é ionizado e emite ondas de radiação ultravioleta. Essas ondas são responsáveis por excitar o fósforo presente no revestimento do tubo, que ao retornar para seu estado fundamental produz a luz visível. Na Figura 25 é possível observar externamente o fenômeno luminescente da pigmentação das lâmpadas fluorescentes, por meio de sua excitação com uma luz negra. Já a água tônica é uma bebida carbonatada que possui moléculas de quinino dissolvidas. Quinino é uma substância proveniente da casca da árvore de cinchona, o hidrocloreto de quinino, que dá o gosto amargo ao produto. Devido a sua estrutura



rígida e as muitas insaturações, como comentado anteriormente, ocorre à fluorescência do quinino em água tônica

quando esta é exposta à luz negra, como pode ser visualizado na Figura 26.

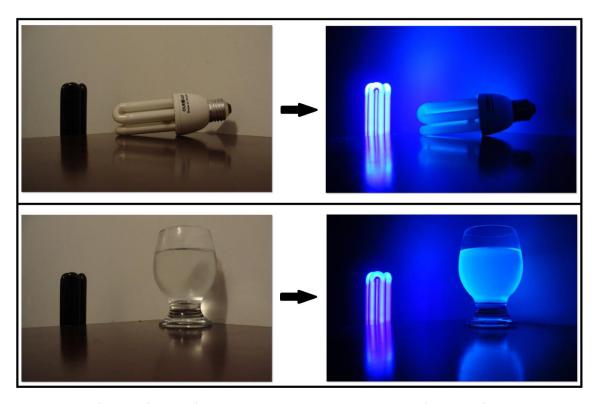


Figura 26. Efeito de fluorescência observado no revestimento das lâmpadas fluorescentese pelo quinino na água tônica ao serem irradiados com luz negra

A fosforescência pode ser observada em diversas ocasiões. As pulseiras luminosas que brilham no escuro, comumente utilizadas em festas, são um exemplo de fosforescência deriva de um processo quimioluminescente. Neste caso, o oxalato de difenila, quando entra em contato com água oxigenada, o que acontece quando se entorta o tubo quebrando uma ampola interna, reage se decompondo, conforme a equação química mostrada na Figura 27, formando duas moléculas de fenol e o composto peróxido cíclico. Dada a sua instabilidade, o peróxido cíclico se decompõe rapidamente para formar duas moléculas de dióxido de carbono, liberando energia suficiente para excitar as moléculas de

corante presentes, as quais se excitam e ao retornar ao seu estado fundamental fornecem a cor luminescente (Figura 27).²⁴

Outros materiais luminescentes são usados em adesivos luminosos que brilham no escuro e em interruptores de luz ou ponteiros de relógios. Neste caso, são utilizados compostos inorgânicos, dentre eles o sulfeto de zinco (ZnS) ou o aluminato de estrôncio (SrAl₂O₄), em que o último fornece uma iluminação mais intensa. A vantagem dos compostos inorgânicos fosforescentes é que estes têm um maior tempo de vida se comparado orgânicos. aos compostos Exemplos de materiais contendo fosforescentes podem ser vistos na Figura 28.



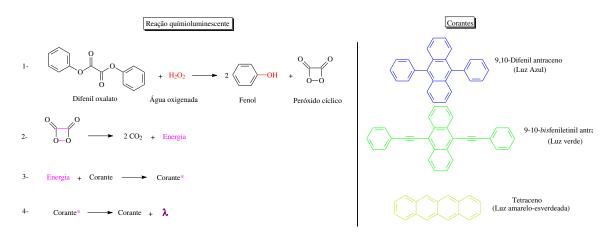


Figura 27. Exemplificação da reação que ocorre nos bastões luminosos utilizados em festas, onde "Corante" representa o estado fundamental de uma das moléculas de corante exemplificadas na coluna da direita e "Corante*" o seu estado excitado

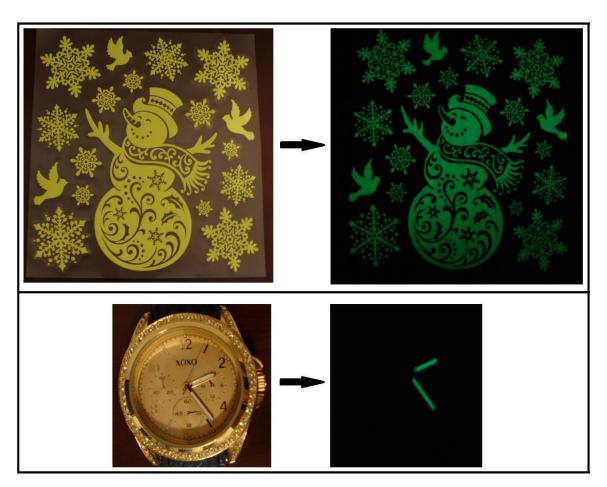


Figura 28. Acima pode ser observado o efeito fosforescente de adesivos luminosos, e abaixo o efeito fosforescente em ponteiros de relógio, ambos na ausência de luz



6. Considerações finais

O entendimento da formação de cores é essencial para a compreensão de diversos fenômenos, principalmente fenômenos corriqueiros. O conhecimento de moléculas e materiais que apresentem características é de grande relevância, sendo uma base importante para a interpretação dos fenômenos luminosos. Para iniciados na arte de química, o conhecimento sobre a formação de cores e luz a partir dos compostos químicos é imprescindível, o que serve para explicar uma extensa gama de fenômenos e materiais do nosso dia a dia.

Agradecimentos

Os autores agradecem às diferentes agências que financiam as pesquisas do Laboratório de Materiais e Combustíveis do Instituto de Química da UnB (CNPq, CAPES, FAPDF) e ao INCT-CATÁLISE. Os autores agradecem também ao CNPq pelas bolsas de pesquisa concedidas.

Referências Bibliográficas

- ¹ Atkins, P. W.; *Moléculas*, 1a. ed., Editora da USP: São Paulo,2006.
- ² Pinho, D. M. M.; Suarez, P. A. Z. A Hidrogenação de óleos e gorduras e suas aplicações industriais. *Revista Virtual Química* **2013**, *5*, 47. [CrossRef]
- ³ Casidey, R.; Frey, R., "I have seen the light!" Vision and light-induced molecular changes. Disponível em: http://www.chemistry.wustl.edu/~edudev/LabTutorials/Vision/Vision.html. Acesso em: 1 julho 2014.
- ⁴ Mendham, J.; Denney, R. C.; Barnes, J. D.; Thomas, M. J. K.; *Vogel Análise Química Quantitativa*, 6a. ed., LTC, 2008.

- ⁵ Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P.; *Organic Chemistry*, Oxford, 2008.
- ⁶ Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Coruch, S. R.; *Princípios de Análise Instrumental*, 6a. ed., Bookman, 2009.
- ⁷ Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; *Introduction to Spectroscopy*, 3a. ed., Thomson Learning, 2001.
- ⁸ Martins, G. B. C.; Montenegro, M. A.; Suarez, P. A. Z. Kit colorimétrico para detecção de metanol em etanol combustível para o monitoramento da qualidade de combustíveis. *Química Nova* **2015**, *38*, 280. [CrossRef]
- ⁹ Suarez, P. A. Z.; Martins, G. B. C. INPI patente nº BR 10 2012 012197 2, **2012**.
- ¹⁰ Dias, M. V.; Guimarães, P. I. C.; Merçon, F. Corantes naturais: Extração e emprego como indicadores de pH. *Química Nova na Escola* **2003**, *17*, 27. [Link]
- ¹¹ Wybraniec, S.; Jerz, G.; Gebers, N.; Winterhalter, Ρ. high-speed Ion-pair countercurrent chromatography fractionation of a high-molecular weight acyl-oligosaccharide variation betacyanins from purple bracts Bougainvillea glabra. Journal of Chromatography B. Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences 2010, 878, 538. [CrossRef]
- ¹² Gonçalves, L. C. P.; Marcato, A. C.; Rodrigues, A. C. B.; Pagano, A. P. E.; Freitas, B. C.; Machado, C. O.; Nakashima, K. K.; Esteves, L. C.; Lopes, N. B.; Bastos, E. L. Betalaínas: das Cores das Beterrabas à Fluorescência das Flores. Revista Virtual de Química, 2015, 7, 292.[CrossRef]
- Volp, A. C. P.; Renhe, I. R. T.; Stringueta, P.
 C. Pigmentos naturais bioativos. *Alimentos e Nutrição* 2009, 20, 157. [<u>Link</u>]
- ¹⁴ Tamura, Z.; Abe, S.; Ito, K.; Maeda, M. Spectrophotometric analysis of the relationship between dissociation and coloration, and of the structural formulas of phenolphthalein in aqueous solution. *Analytical Sciences*, **1996**, *12*, 927. [CrossRef]



- ¹⁵ Prado, A. G. S.; Faria, E. A.; Padilha, P. M. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. *Química Nova* **2005**, *28*, 544. [CrossRef]
- ¹⁶ Lee, J. D.; *Química Inorgânica não tão Concisa*, 5a. ed., Edgard Blucher, 1999.
- 17 Moan, J. Visible Light and UV Radiation.
 Disponível em:
 http://www.uio.no/studier/emner/matnat/f
 ys/FYS3610/h10/undervisningsmateriale/Mo
- an-lecture.pdf>. Acesso em: 1 outubro 2014.

 18 Alves, A. O.; Dissertação de Mestrado,
- ^{1°} Alves, A. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Mato Grosso, 2004. [<u>Link</u>]
- ¹⁹ Engel, E. L.; Poggiani, F. Estudo da concentração de clorofila nas folhas e seu espectro de absorção de luz em função do sombreamento em mudas de quatro espécies

- florestais. *Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal* **1991**, *3*, 39. [Link]
- ²⁰ Robertson, G. W. The light composition of solar and sky spectra available to plants. Ecology **1966**, *47*, 640. [CrossRef]
- ²¹ Valeur, B.; *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH: Weinheim, 2002.
- ²² Abrams, B. L.; Holloway, P. H. Role of the surface in luminescent processes. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 5783. [CrossRef]
- ²³ Turro, N. J.; *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, 1991.
- ²⁴ Silva, A. L. M.; *Dissertação de Mestrado,* Universidade de São Paulo, 2010. [<u>Link</u>]