

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Departamento de Química

Curso de Química

PEDRO HENRIQUE ARAÚJO COSMO

**CORES: UM ESTUDO SOBRE A
ESTRUTURA DA MATÉRIA**

Pato Branco

2019

Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Departamento de Química

Curso de Química

PEDRO HENRIQUE ARAÚJO COSMO

**CORES: UM ESTUDO SOBRE A
ESTRUTURA DA MATÉRIA**

Pato Branco

2019

PEDRO HENRIQUE ARAÚJO COSMO

**CORES: UM ESTUDO SOBRE A ESTRUTURA DA
MATÉRIA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco, como requisito parcial à obtenção do título de Químico.

Orientador: Prof. Dr. Angel Akio Tateishi
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Mariana de Souza Sikora

Pato Branco

2019

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado Cores: um estudo sobre a estrutura da matéria foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora *Nº 7.2.2019 – B* de 2019.

Fizeram parte da banca os professores.

Angel Akio Tateishi

Marcelo Sandrini

Cristiane Regina Budziak Parabocz

"Dedico todo esse trabalho ao meu pai, professor Sandro Márcio Cosmo. Que nunca mediu esforços para que meu sonho se realiza-se"

Agradecimentos

É complicado escrever este trecho dos agradecimentos, pois foram quatro anos de muitos momentos em que conheci várias pessoas. Para ser o mais justo, começo dizendo que sou grato a todos que conheci no meio acadêmico: professores, colegas, orientadores (IC e TCC). Dentre estes em especial gostaria de agradecer: ao professor Márcio Barreto que além de orientador em um IC foi sempre um amigo nas horas que mais precisei. Ao professor Rodrigo Brackmann que teve bastante paciência comigo quando me orientou na IC e, devido as disciplinas, não tive tempo de desenvolver o projeto de forma eficiente. Agradeço ainda ao professor Angel Tateishi que além de ter se tornado um amigo e me orientar muito bem nesse trabalho, também foi quem me ensinou a olhar para equações e sistemas de forma "analítica" a fim de saber como o "as coisas" estão acontecendo. Isso aconteceu em 2015 quando cursei a disciplina de Física 1 ministrada por ele, e mudou minha trajetória no curso. Gostaria também de agradecer as minhas colegas: Beatriz Godoy, Cleidiane Silva, Mariane Pesenti e Vanessa Alves. Que no decorrer do curso se tornaram grandes amigas sendo essenciais em vários momentos. E aos meus colegas: Marcus André (carioca) e Vitor (Hiro) que também se tornaram meus amigos.

Outro ambiente que também convivi muito nestes quatro anos de curso, foi a Igreja Matriz de São Pedro. Aqui, junto de Deus, contruí verdadeiras amizades. Nos momentos mais complicados da minha vida, longe de casa e de minha família, foram eles quem mais me ajudaram. Gostaria então, de agradecer: ao Henrique de Paula, ao Rafael Zamodzki, ao Emerson (Digno), e ao André Lazarini que além de grande amigo é meu "consutor de informática" e resolve todos os problemas do meu notebook kkk . Dentre os "amigos da igreja" agradeço de forma especial ao Lucas Cittadella e ao Marcus Ternoal que moram comigo e me suportaram durante a graduação kkk. Gostaria de acrescentar também um agradecimento especial à Carolina Gallas mulher do Rafael Zamodzki que também é uma grande amiga.

Bem, após agradecer às amigas construídas na Igreja e na faculdade em Pato Branco, gostaria de agradecer os amigos de "infância" e a minha família. Começo agradecendo com meus amigos: Osmaicon Araújo, Carlos Neto e Jonathan. Que sempre me serviram de ombro amigo e conselhos desde a adolescência quando nos conhecemos na Igreja em meados de 2010. Sem contar as orações kkk. Gostaria de seguir os agradecimentos nesta etapa do texto às pessoas que com certeza foram quem mais me apoiaram e em nenhum momento desistiram de me ajudar. Começo pelo meu Pai, que sempre será meu exemplo de Homem e que literalmente tornou esse texto possível de ser escrito hoje. E é claro, o próximo agradecimento é para minha mãe, a professora Ana Carina, que sempre torceu por mim e me aconselhou para me manter reto e estudioso desde a pré-escola. Aos meus irmãos Vinícius Henrique e Laiz Karyne, agradeço por terem aguentado minha distância para o estudo (que provavelmente continuará kkk) e

sempre se mostrarem felizes de me ver em meus retornos durante as férias. Também agradeço de forma mais do que especial a minha madrinha, a professora Neusa Rodrigues, e a minha tia, a professora Edna Aparecida, que além de nossas "tias" também são mães para mim e para meus irmãos.

Deixo anotado também, que durante a escrita deste texto de agradecimentos rolaram muitas lágrimas, mas todas foram de felicidade. Peço desculpas se esqueci o nome de alguém e pelo texto se tiver mal escrito. Mas preciso finalizar por aqui (devido ao tempo). Assim, da forma mais especial possível gostaria de agradecer ao meu avô Atalábio Cosmo, e ao meu amigo Gustavo Coelho, que foram morar com Deus durante o cursar desta graduação.

E sobre todos esses agradecimentos, eu coloco o meu agradecimento à Deus e a Nossa Senhora que possibilitaram todas estas graças em minha vida.

A química fornece insights sobre o coração da matéria, mostrando como as coisas são. Um químico pode olhar para uma rosa e entender por que ela é vermelha e olhar em uma folha e entender por que ela é verde. Um químico pode olhar no vidro e entender por que ele é frágil e olhar em um tecido e entender por que ele é flexível. As glórias da natureza, é claro, podem ser experimentadas sem esse conhecimento interior, assim como a música pode ser desfrutada sem análise; mas a percepção que a química traz para as propriedades da matéria, em todas as suas formas, pode ser exercida se o momento for adequado e o desfrute mais profundo assim será alcançado (ATIKINS, 2013).

Resumo

COSMO, Pedro Henrique Araújo. **Cores: um estudo sobre a estrutura da matéria**. 2019. 106 f. Monografia (Bacharelado em Química) – Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2019

Este trabalho apresenta um estudo sobre a estrutura da matéria a partir das cores comuns observadas na natureza. A partir da observação de que geralmente as cores são associadas apenas com fenômenos de emissão, absorção ou reflexão da luz e de que um estudo sobre a estrutura da matéria parece ser algo complicado, verificou-se a necessidade do desenvolvimento deste trabalho abordando os dois temas. Para tanto, realizou-se a descrição de uma seção fundamentada na teoria quântica dos níveis de energia associados aos graus de liberdade possíveis da matéria em diferentes sistemas organizada em ordem crescente de complexidade. A partir dessa fundamentação foi realizado uma descrição dos mecanismos físico-químicos que conferem a cor em fenômenos comuns da natureza e como esse conhecimento é aplicado no desenvolvimento de novas tecnologias. Esta seção do trabalho também foi organizada em níveis de complexidade dos sistemas. Iniciando pela descrição do mecanismo das cores em sistemas atômicos, depois o mecanismo das cores em sistemas moleculares e, em seguida, o mecanismo das cores em estruturas sólidas. O estudo realizado neste trabalho associando a energia dos sistemas com os graus de liberdade da matéria é uma forma inovadora de abordar a explicação para as cores. A descrição físico-química do mecanismo das cores abordando diferentes fenômenos da natureza traz explicações muito além do senso comum para a explicação das cores. Dessa maneira, espera-se que com este trabalho os leitores possam entender de forma mais completa os mecanismos que conferem as cores na natureza e ao mesmo tempo aprender um pouco mais sobre a estrutura da matéria e sobre a teoria quântica.

Palavras-chave: Espectrometria; Físico-química; Mecânica Quântica; Estrutura Molecular; Ligação Química.

Abstract

COSMO, Pedro Henrique Araújo. **Colors: a study of the structure of matter**. 2019. 106 f. Monografia (Bacharelado em Química) – Departamento de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2019

We present a study on the structure of matter from the common colors observed in nature. From the observation that colors are usually associated only with phenomena of emission, absorption, or reflection of light and that a study of the structure of matter seems to be somewhat complicated, there was a need to develop this work addressing both themes. To this end, we described a section based on the quantum theory of energy levels associated with the possible degrees of freedom of matter in different systems organized in increasing order of complexity. Based on these foundations was made a description of the physicochemical mechanisms that give color in common phenomena of nature and how this knowledge is applied in the development of new technologies. This section of the work has also been organized into system complexity levels. Starting by describing the color mechanism in atomic systems, then the color mechanism in molecular systems, and then the color mechanism in solid structures. The study conducted in this work associating the energy of systems with the degrees of freedom of matter is an innovative way to approach the explanation for colors. The physicochemical description of the color mechanism addressing different phenomena of nature brings explanations far beyond common sense for the explanation of colors. Thus, it is hoped that with this work, readers will be able to understand more fully the mechanisms that confer color in nature and at the same time, learn a little more about the structure of matter and quantum theory.

Keywords: Spectroscopy; Physico-chemical; Quantum mechanics; Molecular Structure; Chemical bonding.

Lista de ilustrações

Figura 1 – (a) Características de uma onda eletromagnética; (b) ilustração comparativa entre as ondas de luz vermelha e azul; (c) A medida que a luz passa por um prisma ela é refratada ou curvada e, conseqüentemente, se separa em suas cores componentes;(d) tabela com as cores componentes da luz branca e seus respectivos intervalos de comprimentos de onda. Adaptado de (ONDAS, 2019) e (MARIN; BUSZKA; MILLER, 2013)	21
Figura 2 – Características da radiação eletromagnética: (a) sobre a penetração na atmosfera; (b) categorias da radiação; (c) comprimento de onda em metros; (d) frequência em Hertz; (e) relação entre a radiação emitida pelo objeto e sua temperatura em Kelvin (SOUTO, 2019).	23
Figura 3 – Disco de cores. Quando um comprimento de onda de uma determinada cor é absorvido, o comprimento de onda percebido é relativo à cor diametralmente oposta. Adaptado de (MARTINS; SUCUPIRA; SUAREZ, 2015).	24
Figura 4 – Cores pigmentares e cores estruturais. Adaptado de (KINOSHITA, 2008).	25
Figura 5 – Comparação entre as visões do ser humano (esquerda) e de alguns animais (direita): (a) cachorro; (b) cobra; (c) abelha. Adaptado de (FERNANDES, 2017)	27
Figura 6 – Como uma cor é percebida depende do contexto visual imediato em que a cor é incorporada. A luminância e a cromaticidade de todos os quatro quadrados vermelhos mostrados são estritamente idênticas.	28
Figura 7 – Formas de daltonismo: (a) visão tricromática (b) visão dicromática cega do vermelho (c) visão dicromática cega do verde (c) visão dicromática cega do azul	29
Figura 8 – Estruturas do Globo Ocular (LOUREDO, 2019).	30
Figura 9 – Estrutura da retina. (A) Seção da retina ilustrando o arranjo geral das suas camadas. (B) Diagrama do circuito básico da retina (Rodrigues, Ana Filipa Simões. Domingues, José Paulo. Santos, 2016).	31
Figura 10 – (a) Estrutura molecular 3D da melanina onde: esferas cinzas, azuis, vermelhas e brancas, representam carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio, respectivamente. (b) Espectro de absorção da melanina dentre outros componentes da pele e lasers. Adaptado de (CATORZE, 2009).	32
Figura 11 – Representação de uma molécula de rodopsina mostrando que a absorção da luz visível leva à modificação conformacional da molécula, desencadeando uma série de processos bioquímicos que geram impulsos nervosos, traduzidos pelo cérebro na forma de imagens(CARLOS, 2007).	33

Figura 12 – Imagem simplificada das células nervosas da retina e suas interconexões. A luz entra por baixo e passa por várias camadas de células antes de ser absorvida nos receptores na parte de trás do olho. As células bipolares pertencem à via direta entre receptores e células ganglionares, enquanto as células horizontais e amácrinas fornecem conexões laterais aos receptores e células ganglionares, respectivamente. (VALBERG, 2005).	35
Figura 13 – Uma aproximação do corpo negro. A radiação é completamente absorvida pelo pequeno buraco no corpo negro e reflete seguidamente em suas paredes internas, com pouca possibilidade de escapar pelo orifício após ser absorvida (STRINGASCI, 2011).	36
Figura 14 – Gráfico de intensidade da radiação de um corpo negro <i>versus</i> comprimento de onda. (ALVARENGA, 2019).	36
Figura 15 – As correções a partir das soluções da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. O desdobramento das linhas do espectro são causados por efeitos relativísticos, interações entre campos magnéticos internos, interação com campos eletromagnéticos externos, e interação com o spin do núcleo. Adaptado de (DEMTRÖDER, 2006).	53
Figura 16 – Transições eletrônicas. Adaptado de (ENGEL, 2012)	56
Figura 17 – Cores de chamas de pré-mistura produzidas por diferentes cátions, usando etanol como combustível. Adaptado de (GRACETTO; HIOKA; FILHO, 2006)	58
Figura 18 – Esquema representativo do fenômeno de excitação eletrônica de um átomo onde M representa um átomo de metal genérico e os sobrescritos 0 e * representam, respectivamente, o átomo metálico em seu estado fundamental e excitado de energia. Descrição: (a) uma fonte de radiação encontra o átomo metálico (b) a radiação tem energia compatível com o átomo, então, (c) excita o elétron em sua camada de valência a um estado superior e instável de energia e, após alguns nanossegundos (d) o elétron retorna ao seu estado fundamental liberando energia em um comprimento de onda visível. Fonte: autor.	59
Figura 19 – Fotografias de relâmpagos disparados em Camp Blanding, Flórida: (a) uma visão distante de uma descarga na pista de teste; (b) um ataque iniciado pelo lançador subterrâneo no centro de uma grade metálica enterrada de 70×70 m ² ; (c) uma descarga ao sistema de potência de teste iniciado a partir do lançador da torre. Adaptado de (RAKOV, 2008)	60
Figura 20 – Reações plasm-químicas: (a) recombinações elétrons-íons; (b) recombinações íon-íon; (c) energia necessária para ionizar alguns átomos e moléculas. Adaptado de (FRIDMAN, 2008)	63
Figura 21 – Distribuição global da densidade média anual de relâmpagos ($fl\ km^{-2}$)	64

Figura 22 – Comparação entre os espalhamentos de Rayleigh e Mie. Adaptado de (KLEBER <i>et al.</i> , 2011)	65
Figura 23 – Representação do espalhamento da luz visível pelas principais moléculas que compõe a atmosfera da terra: (a) visão geral e (b) visão aproximada. Esquema de uma onda espalhada por um objeto com diâmetro muito menor que o comprimento da onda (c) em desenho simples e (d) simulação computacional. Adaptado de (GUNTHER, 2012)	66
Figura 24 – Representação das cores no céu durante: (a) o amanhecer; (b) o meio; e (c) ao entardecer. Fotografias adaptadas de (AZEVEDO, 2019), (SILVA, 2019) e (LAGO; IGOR, 2019), respectivamente.	67
Figura 25 – Esquema de fotografias: (a) nuvens; (b) neblina; (c) montanhas distantes; e a comparação entre o entardecer comum (d) e com a colocação afetada (e) devido as cinzas do vulcão Calbuco do Chile. As fotografias foram adaptadas de (SOUSA, 2019), (PENA, 2019), (BRAXMEIER, 2019) e (TEIXEIRA, 2019), respectivamente.	68
Figura 26 – Fotografias de alguns animais que apresentam luminescência utilizados em estudos no início das investigações relacionados a bioluminescência: (a) <i>Pirephorus</i> ; (b) <i>Pholas Dactylus</i> ; (c) <i>Alquorea</i> . Fotografias adaptadas de (MCCLARIN, 2015), (TEJEDA; CARMEN, 2014) e (MAYERS, 2016), respectivamente.	71
Figura 27 – Geração de produtos excitados eletronicamente a partir de dioxetanos de anel de quatro membros. Os círculos azuis representam grupos substituintes como metil ou outros grupos alifáticos. Quando aquecida, a fraca ligação $O - O$ quebra primeiro, liberando a tensão do anel. A ligação $C - C$ se rompe, gerando dois produtos carbonílicos e energia suficiente para um desses produtos estar em um estado excitado. As dioxetanonas simples sofrem uma decomposição semelhante para gerar um produto carbonílico, e dióxido de carbono. O termo $h\nu$ na última etapa da reação representa a luz emitida na luminescência que será diferente para cada molécula. Adaptado de (SCHUSTER; SCHMDT, 1981).	72
Figura 28 – Insetos coleópteros das famílias: (a) <i>Phengodidae</i> (verme ferroviário) e (b) <i>Lampyridae</i> (vagalume), notórios por suas emissões de luz bioluminescente; (c) estrutura cristalina complexa da luciferase de vagalume (<i>Lampyridae</i>). Fotografias adaptadas de (FENOLIO, 2019), (SILVA, 2016) e (CONTI; FRANKS; BRICK, 1996), respectivamente.	74
Figura 29 – Representação esquemática: (a) Estrutura molecular de D-luciferina, L-luciferina e desidroluciferina; (B) Mecanismo de reação de bioluminescência catalisada por luciferase de vagalume (KATO, 2017).	75

Figura 30 – Sequência de fotografias: (a) localização do Parque Estadual Intervales entre as cidades de São Paulo e Curitiba; (b) habitat da <i>Neoditomya sp.</i> na entrada de cavernas; (c) teias nos telhados das cavernas; (d) larva em sua teia mostrando uma presa de mosquito; (e) pupa; (f) adulto emergente; (g) <i>Neoditomya sp.</i> ; (h) <i>Orfelia fultoni</i> ; (i) <i>Orfelia fultoni</i> escondidos no musgo, exibindo sua própria bioluminescência nas partes anterior e posterior do corpo pela oxidação da luciferina em seu organismo devido o O_2 da atmosfera. Imagens adaptadas de (VIVIANI <i>et al.</i> , 2018).	76
Figura 31 – Sequência de figuras: (a) <i>Scyliorhinus</i> excitado com 450–500 nm;; (b) seção transversal da pele com luz branca; (c) emissão de fluorescência, (d) <i>Cephaloscyllium ventriosum</i> excitado com 450–500 nm; (e) seção transversal da pele com luz branca, (f) emissão de fluorescência; (g) Ilustração heurística do efeito da fluorescência na aparência do <i>Cephaloscyllium ventriosum</i> , simulada da perspectiva de outros tubarões <i>Cephaloscyllium</i> . A coluna da esquerda mostra a aparência do tubarão com base nos espectros de refletância da pele e na luz ambiente; a coluna da direita mostra como a aparência muda quando a fluorescência é emitida devido à excitação pela luz de onda curta; ilustrações de (h) <i>Cephaloscyllium ventriosum</i> e <i>Scyliorhinus</i> observado pelo olho humano, o olho do tubarão e diferentes lentes fotográficas. Imagens adaptadas de (PARK <i>et al.</i> , 2019) e de (GRUBER <i>et al.</i> , 2016).	78
Figura 32 – Visão geral da via da quinurenina e da bromo-quinurenina. O bromo-triptofano parece ser processado promiscuamente pela via da quinurenina para gerar os metabólitos biofluorescentes do tubarão. Adaptado de (PARK <i>et al.</i> , 2019).	79
Figura 33 – Esquema representativo do fenômeno de incandescência em um metal genérico: (a) os átomos da estrutura do metal são agitados devido a radiação térmica inferida sobre a estrutura, mas, a energia absorvida pela vibração dos átomos é limitada devido suas ligações com os átomos vizinhos; dessa forma, o excesso de energia é absorvida pelos elétrons na banda de valência dos metais, que são (b) excitados para estados de maior energia. Contudo, quando os elétrons retornam ao seu estado fundamental de energia, liberam radiação; quando a radiação liberada pelos átomos é no comprimento de onda visível observa-se a (c) incandescência do metal, geralmente, em colorações que são inicialmente vermelhas. Fonte: o autor.	81
Figura 34 – Exemplos de incandescência no cotidiano. Adaptado de (MIRANDA, 2019).	82
Figura 35 – Principais camadas de uma chama de vela e seus respectivos intervalos de temperatura (Luz Silva, 2011).	82
Figura 36 – Alguns dos elementos químicos que conferem cor aos fogos de artifícios. Adaptado de (MEDEIROS, 2019)(SOUZA, 2019).	85

Figura 37 – Teoria de bandas: conversão de orbitais atômicos (a) em orbitais moleculares (b e c) e em uma banda (d); (e) diagrama de densidade esquemática dos estados para os metais de ferro (Fe) e cobre (Cu). Adaptado de (NASSAU, 2003).	86
Figura 38 – Representação esquemática do movimento de elétrons: (a) em metais com estados eletrônicos deslocalizados, (b) em metais com estado de férmion pesado. Adaptado de (POPLAVKO, 2019).	87
Figura 39 – Metais em seus minérios naturais com polimento: (a) ferro; (b) cromo; (c) cobre; e (d) ouro. Adaptado de (ALVES, 2010),(SANTANA; PEREIRA, 2012), (SANTOS, 2019) e (PERDOMO, 2016), respectivamente.	88
Figura 40 – Configuração experimental: (a) representação esquemática da atriz de sensores de micropoços incorporados em um dispositivo microfluídico; configuração optoeletrônica também é mostrada. (b) matriz de microesferas dopadas com pares de íons embutidas no dispositivo microfluídico com canais de entrada e saída; (c) matriz composta por microesferas dopadas com pares de íons à base de piranina; (d) conjunto misto composto por microesferas dopadas com par de íons à base de piranina ou cresol vermelho. As micrografias foram feitas sob irradiação com LED verde. Adaptado de (ZILBERMAN; AMERI; SONKUSALE, 2014).	91
Figura 41 – Mecanismo químico da detecção. É mostrado o par de íons à base de corante piranina desprotonado e cátion <i>tetraoctylammonium</i> . Adaptado (ZILBERMAN; AMERI; SONKUSALE, 2014).	92
Figura 42 – (A) Estrutura cristalina simplificada de MoO_3 e bronze de hidrogênio; (B) diagrama de bandas de energia. Adaptado de (NUNES <i>et al.</i> , 2019).	93
Figura 43 – <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> – sistema modelo de recursos energéticos alternativos. A biologia vegetal e a biotecnologia tornam-se extremamente importantes com os desafios de: alimentação da população mundial; mudança climática global; e recursos energético limitados como combustíveis fósseis. Adaptado de (WECKWERTH, 2016).	94

Sumário

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	19
2.1	GERAL	19
2.2	ESPECÍFICOS	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	LUZ	20
3.2	O MECANISMO DA VISÃO	25
3.2.1	Cor e Visão	25
3.2.2	Efeito da Percepção da Cor	26
3.2.3	Defeitos da Visão	28
3.2.4	O Globo Ocular	29
3.2.5	Retina	31
3.2.6	Processo Fotoquímico da Visão	33
3.3	TEORIA QUÂNTICA	34
3.3.1	O Modelo Atômico de Bohr	37
4	METODOLOGIA	39
5	DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO	42
5.1	FUNDAMENTOS DE FÍSICA-MATEMÁTICA DOS MODELOS QUÂNTICOS	42
5.1.1	Energia e Graus de Liberdade na Mecânica Clássica	42
5.1.2	Energia e Graus de Liberdade na Mecânica Quântica	45
5.1.3	Energia, Graus de liberdade e a complexidade das estruturas	48
5.1.4	Átomo de Hidrogênio	50
5.1.4.1	Sistemas multi-eletrônicos	53
5.1.4.2	Sistemas multi-atômicos	55
5.2	A QUÍMICA DAS CORES NA NATUREZA	57
5.2.1	As Cores em Sistemas Atômicos	57
5.2.1.1	Chamas e Relâmpagos	57
5.2.2	As Cores em sistemas moleculares	62
5.2.2.1	As cores no céu	62
5.2.3	As cores em sistemas biológicos	69
5.2.3.1	Bioluminescência	69

5.2.4	As Cores em Estruturas Sólidas	80
5.2.4.1	Incandescência	80
5.2.4.2	O Brilho em Metais	85
5.3	A QUÍMICA DAS CORES NA TECNOLOGIA	89
5.3.1	Materiais inteligentes	89
6	CONCLUSÕES	96
	REFERÊNCIAS	98

1 INTRODUÇÃO

Estamos acostumados a contemplar as belas paisagens do nosso planeta como um “dia lindo” sem nuvens; um entardecer avermelhado de alguns dias do ano; a aurora boreal; os tons de azul do mar que parece “infinito”; as dunas amarelas do deserto; a beleza de uma floresta; as cores dos animais. Em todas estas contemplações é comum nos questionarmos, por exemplo, do porquê o céu é azul durante o dia e escuro durante a noite? Por que as nuvens são brancas? Por que nosso planeta é chamado de “planeta azul”? Por que os relâmpagos são tão intensos e tem sua coloração branco-azulada? Por que os materiais, em geral, irradiam luz quando são aquecidos a altas temperaturas? Por que os metais refletem a luz e são brilhantes? Como os fogos de artifício brilham com diversas cores? Por que a chama da combustão de alguns materiais tem cores diferentes? Como alguns animais do fundo do mar podem ser luminescentes? Como o vaga-lume brilha? Afinal de contas, como enxergamos as cores?

Enxergar a cor está relacionado com as reações fotoquímicas da nossa visão, e a cor em si está relacionada com a interação da onda eletromagnética (luz) com o material. Mas ela interage com o que especificamente? Interage com o material como um todo. Cada faixa de frequência da radiação interage com a estrutura dos materiais (átomos, elétrons e ligações químicas). Interagir neste contexto, significa "entrar em ressonância". Cada ligação química entre átomos coloca o elétron em um estado diferente de energia, isso quer dizer que a onda eletromagnética irá interagir com ele de forma diferente, e isso pode dar aos químicos indícios sobre o tipo de ligação que estrutura o material. Como a luz visível é composta por vários comprimentos de onda, os comprimentos que não interagem com os elétrons na estrutura, podem ser refletidos ou transmitidos pelo material, e isso implicará na cor final que enxergaremos.

Assim, nota-se que há relação intrínseca entre a estrutura de um material e as suas cores. A química utiliza muito dessa relação em diversas análises, desde as mais simples como, por exemplo, a titulação ácido-base com o indicador fenolftaleína se tornando rosa quando o pH se torna básico (devido à mudança na conformação geométrica da molécula), até a utilização das técnicas de espectroscopia para ter indícios sobre: a composição elementar de amostras desconhecidas (AAS)¹; e a concentração de soluções químicas (UV-VIS)² (EWING, 2019). O estudo da constituição da matéria é o que define a química, e tentar entender como isso acontece é muito importante para um químico.

Um dos primeiros estudos científicos publicados sobre as características da luz, foi realizado por Isaac Newton (1643 - 1727), no ano de 1700. Enquanto observava o céu com

¹ *Atomic Absorption Spectroscopy.*

² *Spectroscopy from Ultraviolet to Visible.*

seu telescópio, Newton notou que a combinação dos vidros do telescópio causava a difração nos raios de luz. A partir dessa observação começou a estudar sobre o comportamento de um feixe de luz ao passar por objetos de vidro de vários formatos. Seu trabalho contribuiu com diversas interpretações novas sobre a luz, uma das mais importantes foi a de dar indícios de que talvez a luz não fosse constituída de forma contínua, mas por partículas corpusculares (CRONE, 1999). Essa teoria de Newton, foi aceita por muito tempo devido ao seu prestígio, mas naquela época já haviam teorias concorrentes, como a do físico Holandês Christian Huygens (1629 - 1695), sobre a natureza ondulatória da luz. Com experimentos, principalmente de fenômenos de difração e interferência foi provado que a melhor descrição seria a ondulatória. Com as equações de James Clerk Maxwell (1831 - 1879) resultando na equação de onda para campos eletromagnéticos e mostrando que a luz é uma onda eletromagnética (CRONE, 1999).

Estas interpretações sobre a luz tiveram um papel muito importante no desenvolvimento da teoria quântica, visto que, foi para responder as questões relacionadas com a luz que esta teoria foi desenvolvida. Para entender o espectro de emissão de um objeto incandescente, surgiu a explicação de Max Planck (1858 - 1947) na teoria da "Radiação do Corpo Negro"(BALL, 2005). Para explicar a indução de corrente elétrica por chapas metálicas sob à luz, surgiu a explicação de Albert Einstein do "Efeito Fotoelétrico"(FROMHOLD, 2003). E para entender as raias do espectro do átomo de Hidrogênio, o físico dinamarquês Niels Bohr (1885 - 1962) propõe que o momento angular dos elétrons deveriam ser quantizados, e então, os raios orbitais também deveriam ser quantizados e o resultado disso é que os salto dos elétrons entre os orbitais só poderiam acontecer em valores específicos de energia. Dessa maneira, Bohr pôde explicar a estrutura do átomo de hidrogênio em um modelo atômico desenvolvido por ele para esta explicação que ficou conhecido por seu nome, o "Modelo Atômico de Bohr"(PARENTE; SANTOS; TORT, 2013).

Em resumo, o que a teoria quântica nos oferece é as possíveis energias do sistema, seja esse sistema uma transição eletrônica, a vibração ou a rotação de moléculas³. Estas energias são específicas para cada estrutura química e sabendo as energias é possível saber a frequência da onda eletromagnética associada com a diferença entre dois níveis energéticos. Não se consegue ver diretamente a estrutura da matéria, mas com auxílio da espectroscopia é possível inferir indiretamente como ela pode ser⁴. A partir dos conhecimentos da teoria quântica que nos fornece modelos desde um átomo simples, passando por moléculas até a descrição de sólidos, o presente trabalho irá descrever a estrutura química de alguns materiais estudando o comportamento das ondas eletromagnéticas interagindo com eles, ou melhor, estudando suas cores.

³ É válido ressaltar que, embora neste trabalho seja descrito as energias dos movimentos de rotação e vibração dos diferentes sistemas, estas energias não estão na região do visível. Assim, a explicação desses movimentos tem o objetivo de completar o estudo dos *Graus de Liberdade* do sistema.

⁴ Uma analogia seria tentar entender, por exemplo, como motores de automóveis são construídos/estruturados apenas investigando os sons que eles fazem.

Assim, com a descrição detalhada e ilustrativa de um fenômeno comum do nosso cotidiano (que são as cores), o objetivo do trabalho vai além de apenas contribuir com o conhecimento científico. Espera-se também o incentivo aos graduandos em química para o interesse nas disciplinas consideradas difíceis do curso, especialmente, a físico-química.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Descrever os mecanismos físico-químicos que resultam nas frequências de ondas eletromagnéticas cuja energia é captada por nossos olhos e interpretada por nossos cérebros como as *cores* das substâncias, a fim de compreender melhor um dos fenômenos mais comuns do nosso cotidiano por meio da estrutura química da matéria.

2.2 ESPECÍFICOS

Estudar no contexto da físico-química os mecanismos que conferem cores aos seguintes sistemas:

- Átomos excitados;
- As cores em sistemas moleculares devido o mecanismo de espalhamento da luz visível;
- A bioluminescência.
- O brilho em materiais metálicos;
- Material que mudam de cor (*smart materials*)

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Uma compreensão completa do mecanismo que confere cor aos materiais envolve mais do que apenas estudar a físico-química da interação entre uma onda eletromagnética e a estrutura de um material. É necessário que se compreenda quais são as características de uma onda eletromagnética e, ainda, como as ondas são convertidas como cores e visão em nosso cérebro. Neste aspecto, a fundamentação teórica deste trabalho foi escrita com a intenção de agregar ao leitor os conceitos básicos de luz e visão. É importante ressaltar que nossos olhos atuam como se fossem "espectrômetros", mas é o nosso cérebro que analisa e interpreta os dados. A área da física que estuda a relação entre um estímulo físico e como o cérebro o interpreta é denominada *psicofísica*. Contudo, aqui discutiremos de maneira breve essa parte de percepção subjetiva das cores.

3.1 LUZ

Mas o que é luz? Em termos simples, é uma quantidade física emitida por um corpo luminoso que pode interagir com objetos pelos fenômenos de absorção, reflexão ou refração e quando após estes fenômenos ela incide sobre o olho causa a sensação de visão através dos nervos. Em uma descrição científica um pouco mais aprofundada, a luz pode ser compreendida como uma forma de energia e, portanto, é necessária outra forma de energia para criar a luz. Isso é possível por dois fenômenos: a incandescência e a luminescência. A luz como radiação eletromagnética pode ser gerada por alterações na vibração de partículas eletricamente carregadas de moléculas aquecidas ou pela transição descendente de elétrons nos átomos. O primeiro fenômeno é conhecido como *incandescência*, enquanto o último é conhecido como *luminescência* (KALYANI; SWART; DHOBLE, 2017). Algumas propriedades físicas da luz são ilustradas na Figura 1 (a).

A energia da radiação eletromagnética em função do comprimento da onda pode ser calculado pela lei de Einstein (KALYANI; SWART; DHOBLE, 2017). Esta lei afirma que a energia de excitação (E) é igual à razão da constante de Planck (h^1) vezes a velocidade da luz (c^2) no vácuo em relação ao seu comprimento de onda (λ), que é dado por

$$E = \frac{h}{\nu} = \frac{hc}{\lambda}, \quad (3.1)$$

uma explicação mais didática para um comprimento de onda é dado na Figura 1 (b). A palavra luz geralmente está associada com o brilho que pode ser observado da terra emitido pelo Sol ou pelas lâmpadas, mas, o que fisicamente pode ser considerado como luz, no entanto,

¹ $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

² $c = 299.792.458 \text{ m/s}$

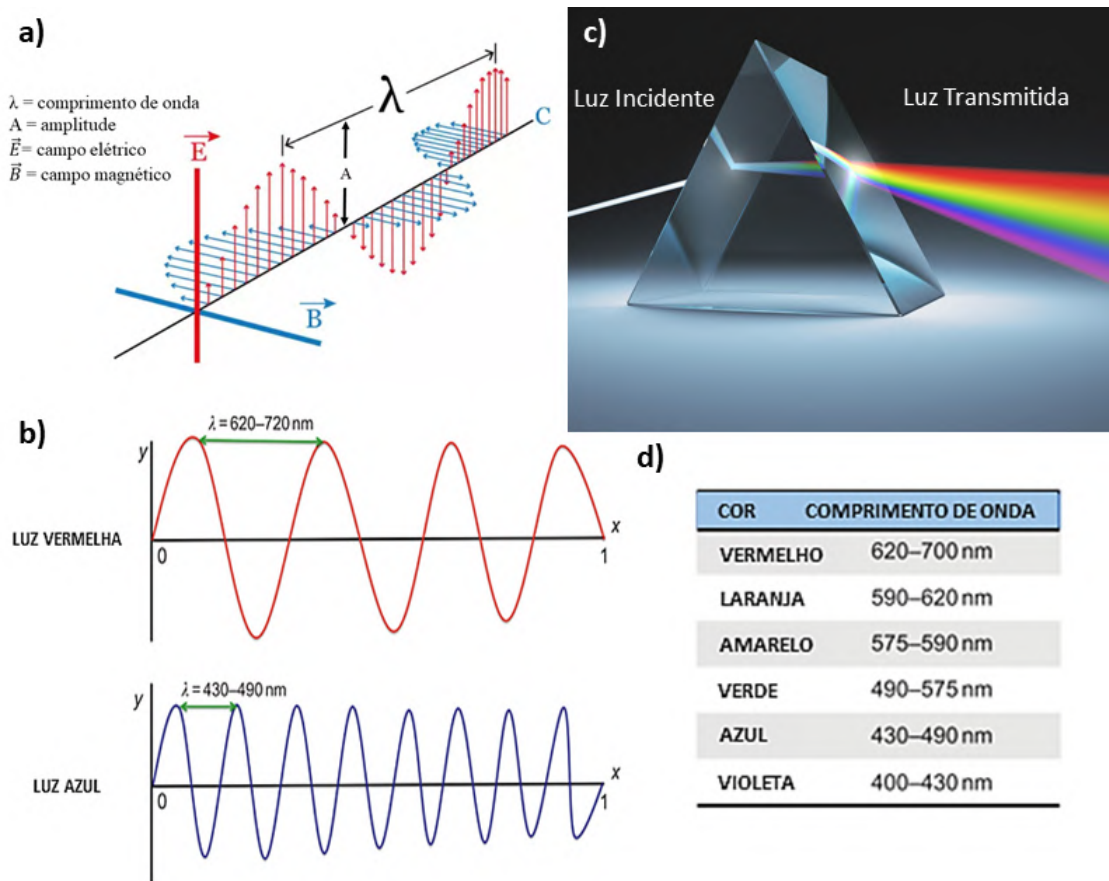


Figura 1 – (a) Características de uma onda eletromagnética; (b) ilustração comparativa entre as ondas de luz vermelha e azul; (c) A medida que a luz passa por um prisma ela é refratada ou curvada e, conseqüentemente, se separa em suas cores componentes; (d) tabela com as cores componentes da luz branca e seus respectivos intervalos de comprimentos de onda. Adaptado de (ONDAS, 2019) e (MARIN; BUSZKA; MILLER, 2013)

abrange todo espectro de radiação eletromagnética (Figura 2). O que torna possível e segura a vida na terra é a proteção natural que o planeta possui contra as radiações mais energéticas emitidas pelo sol. Essas proteções são: a magnetosfera, que é gerada devido ao movimento do núcleo de metal fundido do planeta e o protege das radiações gama do sol; a ionosfera, que existe devido a camada rarefeita de N_2 e H_2 na termosfera do planeta que absorve as ondas de raios X emitidas pelo sol; e a própria estratosfera que devido sua camada de O_3 protege o planeta da radiação ultravioleta (BERNARDES, 2017). Exemplos cotidianos de radiação eletromagnética incluem: a energia para cozinhar a comida em um micro-ondas; os raios X usado em equipamentos médicos para visualizar estruturas internas do corpo; ondas de rádio usadas para transmitir sinais de rádio ou de televisão; e o calor radiante de uma lareira. A radiação eletromagnética pode ser dividida em categorias de energia. As radiações mais energéticas como os raios gama, raios X, e ultravioleta (UV) são capazes de ionizar um átomo neutro. Já as radiações menos energéticas como a luz visível (VIS), infravermelho (IV), radiação térmica, ondas de rádio e micro-ondas não são ionizantes (MARIN; BUSZKA; MILLER, 2013).

É oportuno no contexto deste trabalho adicionar o estudo de (SALICIO; CASTRO, 2016) que associa cada faixa do espectro eletromagnético com suas respectivas interações com a matéria:

- I. Radiação de ondas de rádio: possuem um comprimento de onda muito grande, na faixa de 3 cm a 3 km , com energias inferiores a 10^{-5} eV . Assim, não interagem com átomos ou moléculas e o corpo humano, como a maioria dos materiais, é transparente a essas radiações;
- II. Radiação Microondas: os comprimentos situam-se entre $3\text{ }\mu\text{m}$ a 3 cm e transportam energias de 10^{-3} a 10^{-5} eV . Em contato com moléculas de água e gordura produz movimentos de giro e de torção nestas moléculas, produzindo calor como resultados destes movimentos;
- III Radiação Infravermelho: também é chamado de radiação térmica. Seu comprimento de onda situa-se entre 750 nm e 1 mm e energia na faixa de $1,65$ a $0,0012\text{ eV}$. Sua interação com a matéria produz vibração entre os átomos em uma molécula;
- IV. Radiação Visível: compreende entre a faixa de 400 a 750 nm e a energias de $3,1$ a $1,65\text{ eV}$ ³ O mecanismo de interação pode ocorrer para todos os comprimentos de onda, porém, essa faixa em particular nós podemos captar com nossos olhos por mecanismos e reações químicas que serão melhor discutido na seção 3.2.1;
- V. Radiação Ultravioleta: situada entre 10 e 400 nm com energias entre $1,8$ e $3,1\text{ eV}$. Dado às altas energias que carregam, as radiações ultravioletas interagem fortemente com os elétrons das estruturas de nível atômico podendo excitar ou ionizar átomos e moléculas;
- VI. Radiação de raios X: consistem em comprimentos de onda entre $0,1$ a 100 Angstroms e energias entre 100 eV a 100 keV . Em contato com a matéria interage com o elétron das estruturas sendo uma radiação capaz de ionizar átomos e moléculas. E ainda pode interagir com a matéria de três maneiras principais: efeito fotoelétrico, espalhamento Compton e produção de pares de elétrons e pósitrons;
- VII. Radiação Gama: possui comprimentos de onda entre 10^{-14} e 10^{-10} m . É uma radiação altamente penetrante, podendo causar dano ao núcleo de células saudáveis do corpo quando em contato com elas. Por isso também é utilizado na esterilização de alimentos. E podem exibir ainda os mesmos fenômenos que os raios X quando em contato com a matéria: efeito fotoelétrico, espalhamento Compton e produção de pares de elétrons e pósitrons.

³ Os microscópios óticos são exemplos de interação da luz visível com a matéria. Em observação de tecidos biológicos ou microrganismos, a luz propagada neste sistema pode ser espalhada ou absorvida. O espalhamento da luz em um meio depende do tamanho da partícula espalhadora e do comprimento da onda da luz

A luz visível compreende apenas uma pequena porção do espectro eletromagnético (400 - 700 nm), mas é a única que os seres humanos podem perceber sem o auxílio de um aparelho detector. Quando a luz visível ou luz branca passa por um prisma é separada em suas cores componentes (Figura 1 (c)). As diferentes cores correspondem a diferentes comprimentos de onda e frequências de radiação eletromagnética. A luz vermelha tem um comprimento de onda maior, menor frequência e menor energia que a luz azul. A ordem do espectro da luz visível baseada no aumento do comprimento de onda e na diminuição da energia é: violeta; índigo; azul; verde; amarelo; laranja e vermelho conforme é indicado na Figura 1 (c - d) (MARIN; BUSZKA; MILLER, 2013).

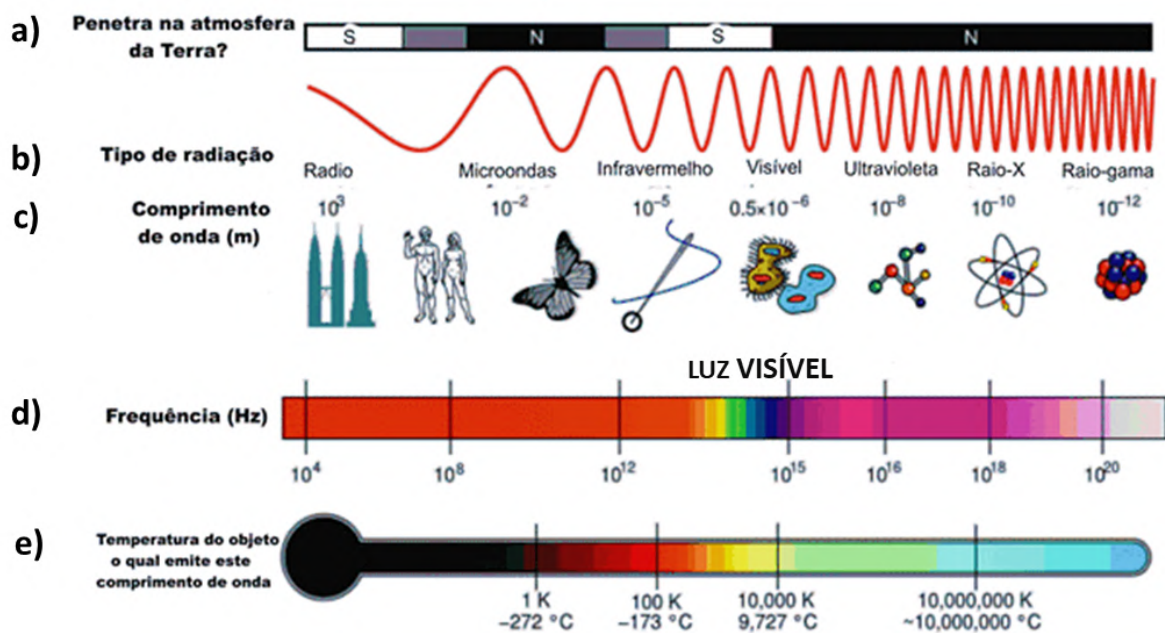


Figura 2 – Características da radiação eletromagnética: (a) sobre a penetração na atmosfera; (b) categorias da radiação; (c) comprimento de onda em metros; (d) frequência em Hertz; (e) relação entre a radiação emitida pelo objeto e sua temperatura em Kelvin (SOUTO, 2019).

Quando há interação da luz com algum material é possível observar alguns comportamentos para a luz. No contato entre a luz e o material os comprimentos de onda da luz podem ser: absorvidos; refletidos; ou sofrerem refração. Neste aspecto, o trabalho de (MARTINS; SUCUPIRA; SUAREZ, 2015) sobre “a química das cores” descreve que 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 (Figura 3). Portanto, quando uma substância absorve o comprimento de onda do vermelho, a cor observada será a verde, e vice-versa para todas as cores do disco de cores. Nos extremos, tem-se a situação onde todos os 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 na direção de trajetória de 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. Este fenômeno pode ser facilmente visualizado em um prisma, onde cada cor componente da luz branca vai ser desviada em um ângulo diferente.

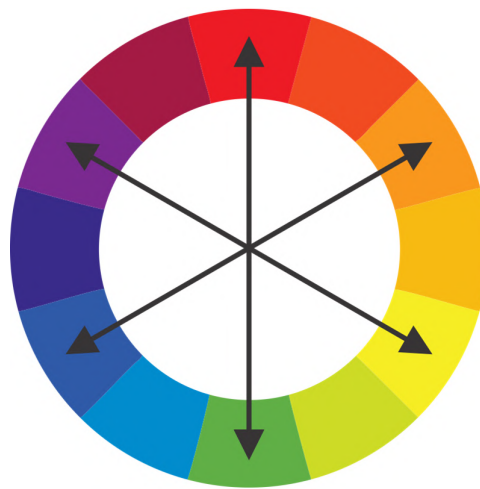


Figura 3 – Disco de cores. Quando um comprimento de onda de uma determinada cor é absorvido, o comprimento de onda percebido é relativo à cor diametralmente oposta. Adaptado de (MARTINS; SUCUPIRA; SUAREZ, 2015).

Torna-se conveniente adicionar também a esta seção a discussão realizada por (KINOSHITA, 2008) que, de maneira diferente, define a cor observada devido interação da luz visível com a matéria como uma cor estrutural do objeto. E ainda neste contexto acrescenta que quando o assunto da cor estrutural é limitado a luz branca, vemos uma cor específica se a luz refletida está em uma faixa específica de comprimentos de onda que são visíveis ao nosso olho. Existem duas maneiras de eliminar os outros comprimentos de onda da luz (Figura 4): um é o caso em que a luz é absorvida em um material, o que geralmente ocorre com mecanismos de coloração comuns em materiais coloridos, como pigmentos, corantes e metais. Nesses materiais, a luz iluminante interage com os elétrons dentro do material e os excita para estados mais altos de energia em virtude do consumo de energia da luz. O outro é o caso em que a luz é refletida, dispersa e desviada sob a presença de uma estrutura específica. A coloração neste caso é baseada em uma operação puramente física da luz que interage com vários tipos de inomogeneidade espacial. Assim, a luz não perde essencialmente sua energia, pois o mecanismo não excita nenhum estado da matéria. No entanto, a maioria das cores estruturais que aparecem na natureza de alguma forma utiliza mecanismos especiais para

aprimorar a coloração. Geralmente, acredita-se que as cores estruturais provêm principalmente dos cinco processos ópticos elementares a seguir e suas combinações: (1) interferência de película fina; (2) interferência multicamada; (3) grade de difração; (4) dispersão de luz; e (5) cristal fotônico.

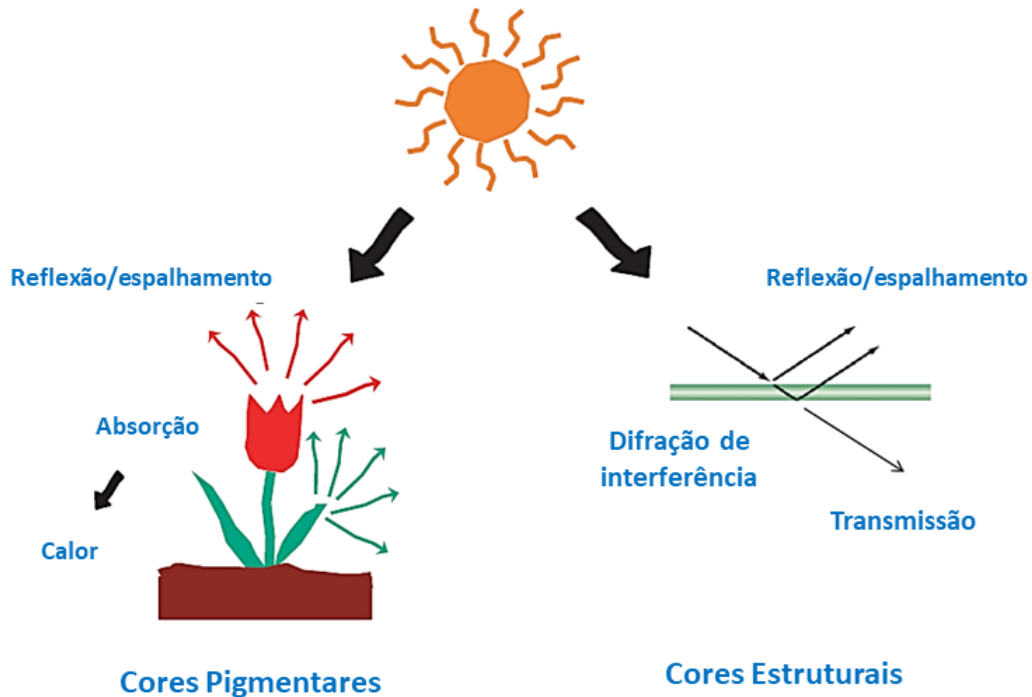


Figura 4 – Cores pigmentares e cores estruturais. Adaptado de (KINOSHITA, 2008).

Compreendido as características físicas básicas da onda eletromagnética, é importante entender também quais são as formas ou os caminhos ao qual o olho humano se especializou para poder identificá-la e classificá-la como diferente das outras radiações e, ainda saber dividir entre os vários comprimentos de onda (cores) nos quais ela pode se apresentar. Entendendo a necessidade desta contextualização, a próxima seção irá conter um estudo sobre essa relação entre a cor, a visão e o cérebro.

3.2 O MECANISMO DA VISÃO

3.2.1 Cor e Visão

Os olhos são dispositivos para extrair informações úteis da luz refletida ou emitida de objetos ao nosso redor⁴. Em uma primeira aproximação é possível considerar que a luz viaja em linhas retas, isto significa que as características geométricas de um objeto podem ser representadas no padrão da retina, e também que as localizações relativas de diferentes objetos

⁴ Lembrando que entender esses processos de reflexão e emissão e sua relação com a estrutura da matéria é o principal objetivo do trabalho proposto.

no mundo podem ser determinadas. A luz, portanto, fornece a maior parte das informações necessárias para descobrir o que é um objeto e onde ele está. Além da informação geométrica, a luz fornece outras sugestões para a identidade dos objetos. A luz interage com a matéria de muitas maneiras diferentes, pode ser: refletida, transmitida, absorvida, ou dispersa, e todas essas transformações dependem do comprimento de onda. Isso, por sua vez, significa que a maior parte da luz é colorida quando vista por um animal com a capacidade de detectar essas diferenças espectrais. Alguns animais, por exemplo, fazem uso de outra propriedade física da luz - a polarização - para determinar a direção do sol e para detectar superfícies refletoras (Michael F. Land, 2012).

A capacidade de distinguir entre os vários comprimentos de onda e perceber as diferenças como diferenças de matiz define a visão das cores. O olho humano normal pode discriminar entre centenas de tais bandas de comprimentos de onda à medida que são recebidas pelas células sensíveis à cor (cones) da retina. Existem três tipos de cones, cada um contendo um tipo distinto de pigmento; um cone absorve comprimentos de onda mais longos (luz vermelha), outros comprimentos de onda medianos (luz verde) e o terceiro tipo comprimentos de onda mais curtos (luz azul-violeta). Uma determinada cor estimula todos os três tipos de receptores com efetividade variável, e o padrão dessas respostas determina a cor percebida (ROGERS, 2010). Em uma comparação das visões dos humanos e alguns animais nota-se que os cães (Figura 5 (a)) enxergam menos cores do que nós, porém, sua visão noturna tornasse muito melhor, visto que, o número de cones presentes na retina dos cães é menor mas, o número de bastonetes é maior. Os cães possuem apenas dois cones os que permitem a visão do violeta ao amarelo esverdeado; os cones verdes estão ausentes (GORZONI, 2013). As cobras (Figura 5 (b)) também possuem um sistema bastante complexo, seus olhos são compostos por apenas dois cones permitindo a elas uma visão apenas em tons de verde e azul, porém, elas são dotadas de outros órgãos que as auxiliam na percepção do meio: as fossetas e o vomeronasal. As fossetas são órgãos que ficam localizados entre os olhos e o focinho das cobras e é capaz de detectar radiação infravermelha. Este comprimento de onda é invisível aos humanos, sendo sentido por estes apenas como “calor”. As cobras colocam sua língua para fora o tempo todo e esse ato é realizado para capturar as moléculas presentes no ambiente e identificá-las com o órgão vomeronasal (MONTALVÃO, 2019). Já as abelhas (Figura 5 (c)) podem enxergar radiações que vão do ultravioleta ao amarelo, não enxergando o vermelho. Segundo os biólogos esta especificidade da visão das abelhas se deve ao fato de os grupos flavonoides presentes nas flores serem visíveis sob a radiação ultravioleta do sol, então, enxergar esse comprimento de onda facilita a procura de flores pelas abelhas que se alimentam do seu néctar (GUYS, 2016).

3.2.2 Efeito da Percepção da Cor

A cor desempenha um papel importante nos processos que asseguram a sobrevivência, a propagação e padrões comportamentais cotidianos de um grande número de organismos



Figura 5 – Comparação entre as visões do ser humano (esquerda) e de alguns animais (direita): (a) cachorro; (b) cobra; (c) abelha. Adaptado de (FERNANDES, 2017)

vivos humanos e não humanos. A percepção de cores é, na verdade, o resultado de um complexo processo evolutivo que produziu diferentes sistemas de visão de cores em várias espécies, através da escala filogenética. Quão vital é a percepção de cores para o ser humano? Pesquisas sobre percepção de cores em humanos tendem a sugerir que, mesmo no homem, mesmo que em menor escala do que em não-humanos, a percepção de cores desempenha um papel funcional inegável e permite que os humanos lidem melhor com restrições ambientais específicas. Além disso, observações fenomenológicas e dados psicofísicos mostraram que a maneira pela qual percebemos uma determinada cor depende fortemente do contexto visual imediato colorido em torno do objeto, sua luminosidade e sua forma. A cor vermelha de um quadrado vermelho, por exemplo, com uma constante *cromaticidade* e *luminância*, é vista como um vermelho mais escuro quando comparado a um fundo com uma cor mais clara quando comparada a um fundo com uma cor mais escura como ilustrado na Figura 6. Essa observação bem conhecida é chamada de contraste simultâneo de cores. Tais fenômenos de contraste de cores influenciam outros processos perceptuais, como percepção de profundidade e impressões

relativas de objetos “mais próximos” e “mais distantes” no campo visual (GUIBAL; DRESP, 2004) (Darius, Skusevich, 2010)

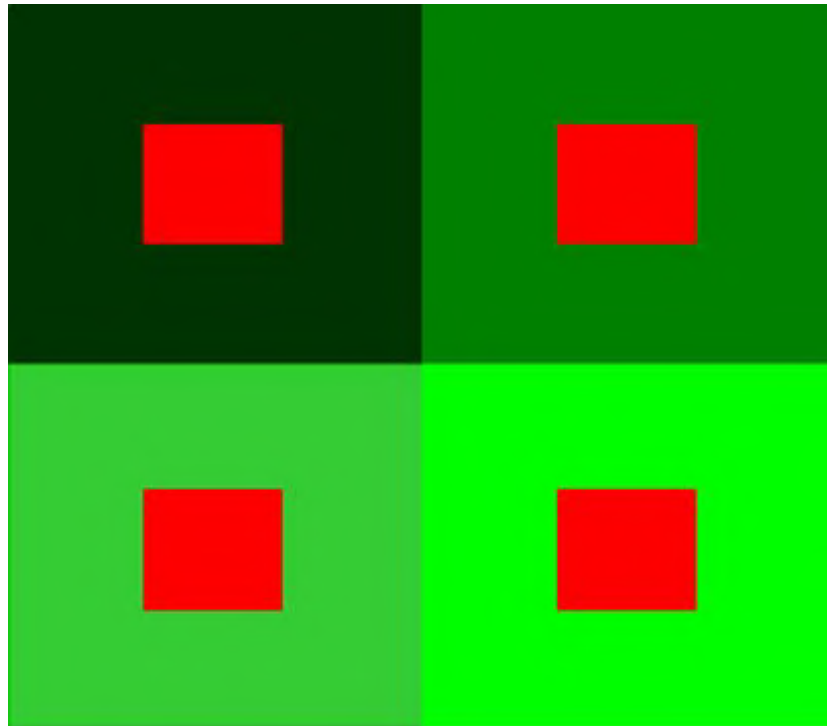


Figura 6 – Como uma cor é percebida depende do contexto visual imediato em que a cor é incorporada. A luminância e a cromaticidade de todos os quatro quadrados vermelhos mostrados são estritamente idênticas.

(Darius, Skusevich, 2010)

3.2.3 Defeitos da Visão

Defeitos na visão de cores surgem de anormalidades no aparelho de discriminação de comprimento de onda. Isso faz com que um indivíduo afetado veja muitas cores idênticas que pessoas com visão de cores normais veriam diferentes como ilustrado na Figura 7. Cerca de um por cento das pessoas são *dicromatas*; elas podem misturar todas as cores do espectro, pois elas veem apenas duas cores primárias em vez de três. Assim, o *protanope* (cego do vermelho) mistura apenas azul e verde. Em contraste, o sujeito normal (tricromático) mistura vermelho e verde para produzir vários vermelhos, laranjas, amarelos e muitos verdes. Um indivíduo que é cego do vermelho, no entanto, é incapaz de distinguir todos esses matizes uns dos outros com base em sua cor; se o indivíduo os distingue, é por causa de sua diferente luminosidade (brilho). Uma pessoa que é cega do vermelho combina branco com uma mistura de azul e verde e é, de fato, incapaz de distinguir entre branco e verde-azulado. O *deuteranope* (cego do verde) combina todas as cores com uma mistura de vermelho e azul. Assim, uma pessoa que é cega verde vê o branco como uma mistura de vermelho e azul que parece roxo para uma pessoa com visão normal. Um indivíduo que é cego verde também é incapaz de discriminar

vermelhos, laranjas, amarelos e muitos verdes, de modo que ambos os tipos de dicromatas são classificados como cegos do verde e vermelho. O *tritanope* (cego do azul) é raro, constituindo apenas um entre 13.000 e 65.000 da população; a pessoa cega do azul tem a sua discriminação de cor é melhor na região de vermelho para verde, onde aquela de um indivíduo que é vermelho cego ou verde cego é pior. (ROGERS, 2010)

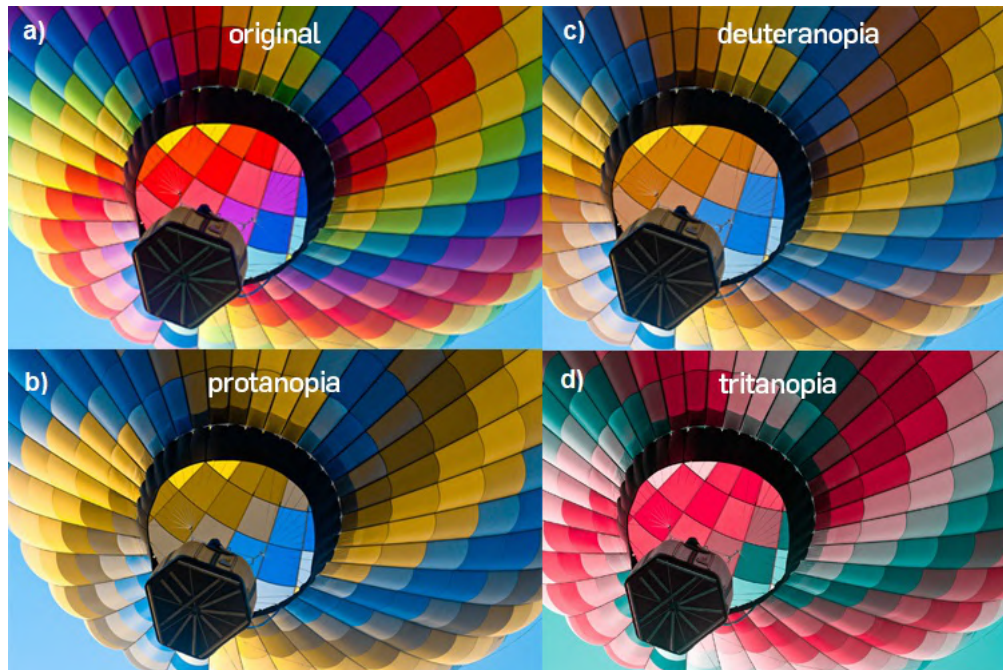


Figura 7 – Formas de daltonismo: (a) visão tricromática (b) visão dicromática cega do vermelho (c) visão dicromática cega do verde (c) visão dicromática cega do azul

(JOSÉ, 2019)

3.2.4 O Globo Ocular

O globo ocular consiste de três camadas que constituem o meio refrativo transparente. A membrana de proteção mais externa é composta pela esclera e a córnea. O tecido no centro entre a esclera e a córnea é a coróide, formado principalmente por vasos sanguíneos, corpo ciliar e íris. A camada mais interna é a retina, que contém os elementos nervosos essenciais para a visão. O aparelho ótico da visão é formado pela lente ligada ao corpo ciliar e envolta pela córnea. Os espaços dentro do olho são preenchidos por um fluido claro, o humor aquoso, e por uma clara solução gelatinosa, o corpo vítreo (DAVSON, 1980). Algumas estruturas presentes no globo ocular estão ilustradas na Figura 8 e uma breve explicação sobre as características de cada estrutura do globo ocular está organizada no Quadro 3.2.4. Dentre as estruturas do olho destaca-se a retina. Portanto, tal estrutura será descrita separadamente na próxima seção, devido a complexidade de suas características e funções.

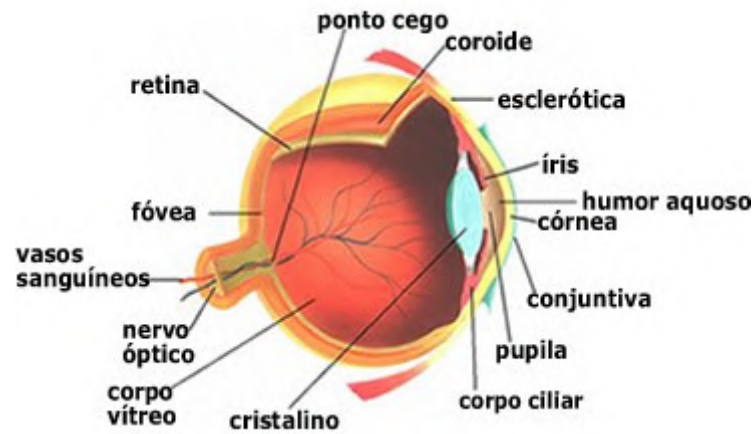


Figura 8 – Estruturas do Globo Ocular (LOUREDO, 2019).

Descrição das principais características da estrutura ótica.

Estruturas	Principais Características
Conjuntiva	Membrana mucosa transparente que reveste a parte anterior do olho e a superfície interna das pálpebras.
Esclera	Camada espessa composta por fibras de colágeno que protege cerca de 85 % do globo ocular. Corresponde à cor branca do olho.
Córnea	Camada transparente que se encontra no segmento anterior do olho e permite que os raios de luz possam entrar no globo ocular através da pupila. Ocupa cerca de 15 % do globo ocular.
Humor aquoso	Situa-se no segmento anterior do olho, entre a córnea e a parte frontal do cristalino, nutrindo as estruturas internas. Permite a passagem de luz e não interfere no processo de focagem.
Íris	Disco composto por fibras musculares e constituído por uma quantidade variável de pigmentos, dos quais depende a cor evidenciada para o exterior.
Pupila	Abertura na íris, cujo grau de contração ou dilatação, alterado pela ação das fibras musculares da íris, regula a passagem dos raios luminosos até ao fundo do olho.
Cristalino	Estrutura flexível que tem como principal função a focagem da luz na retina, funcionando como uma lente.
Humor Vítreo	Situa-se no segmento posterior do olho. Estrutura que fornece a forma arredondada ao olho.
Mácula	Área pequena e especializada da retina, com alta sensibilidade e responsável pela visão central.
Nervo Ótico	As fibras nervosas dos fotorreceptores agrupam-se para formar o nervo ótico que conecta cada olho ao cérebro, enviando informação visual para ser processada.

Fonte: [Rodrigues, Ana Filipa Simões. Domingues, José Paulo. Santos \(2016\)](#).

3.2.5 Retina

A retina é responsável por transformar a energia de determinadas frequências de ondas eletromagnéticas em sinais no sistema nervoso aferente, permitindo, dentre outras funções: enxergar a luz sob condições de luz que variam do tamanho de uma estrela durante a noite até à luz solar; discriminar os comprimentos de onda nos possibilitando distinguir entre as diferentes cores; e detectar com precisão suficiente a largura de um fio de cabelo ou partículas de poeira a poucos metros de distância. É uma estrutura que faz parte do cérebro, tendo sido separada desde o início do desenvolvimento humano, mas que manteve suas conexões com o cérebro por meio de um feixe de fibras, o nervo ótico. A retina tem cerca de um quarto de milímetro de espessura dividida em três camadas de nervos, que são corpos celulares separados por duas camadas contendo sinapses feitas pelos axônios e dendritos dessas células ([HUBEL, 1995](#)). Uma ilustração da retina é mostrada na Figura 9.

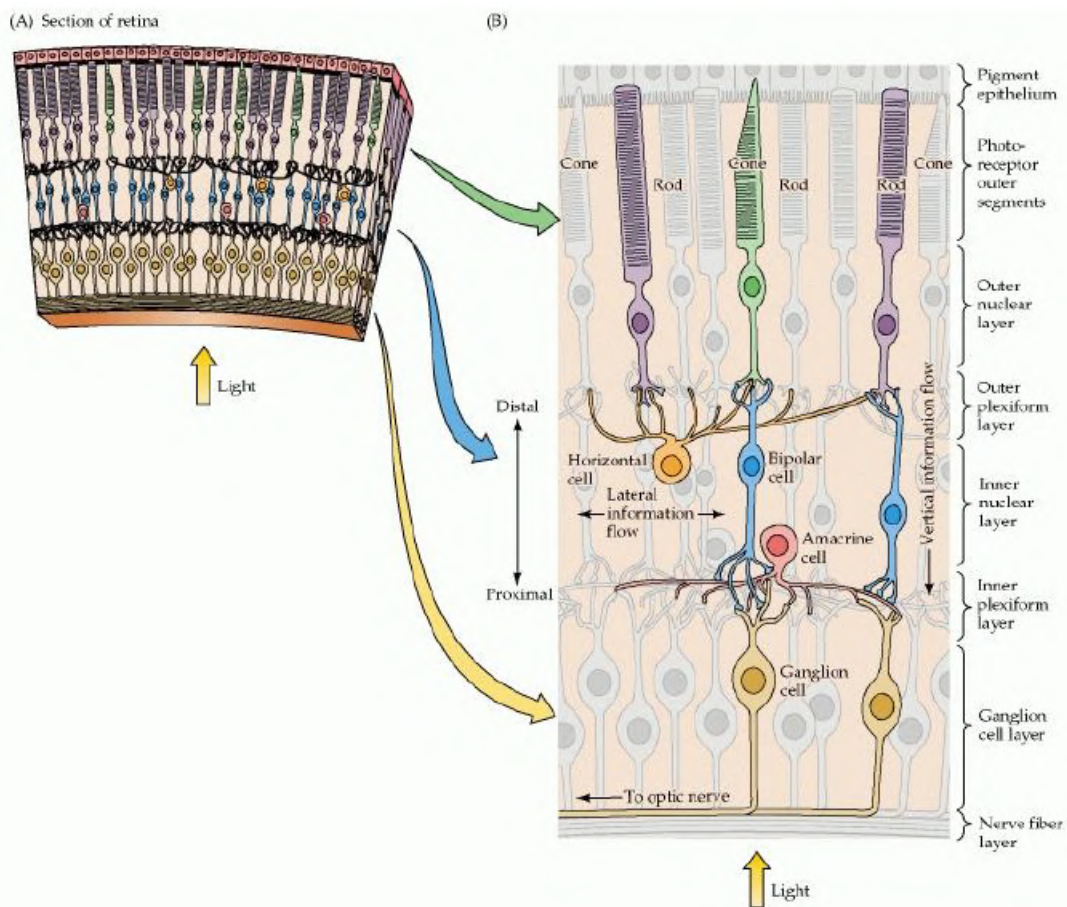


Figura 9 – Estrutura da retina. (A) Seção da retina ilustrando o arranjo geral das suas camadas. (B) Diagrama do circuito básico da retina ([Rodrigues, Ana Filipa Simões. Domingues, José Paulo. Santos, 2016](#)).

A camada de células na parte de trás da retina contém os receptores de luz, os *bastonetes* e os *cones*. Os bastonetes são muito mais numerosos do que os cones e são responsáveis por nossa visão em ambientes com baixa intensidade luminosa, não atuando sob condições de luz intensa. Os cones não respondem à luz de fraca intensidade, mas são responsáveis pela nossa capacidade de ver detalhes finos e pela nossa visão de cores. O número de bastonetes e cones varia acentuadamente na superfície da retina. No centro, onde nossa visão de detalhes é melhor, temos apenas cones. Essa área livre de bastonetes é chamada de *fóvea* e tem cerca de meio milímetro de diâmetro. Os cones estão presentes em toda a retina, mas são mais densamente empacotados na *fóvea*. Como os bastonetes e os cones estão na parte de trás da retina, a luz que entra deve passar pelas outras duas camadas para estimulá-las. Uma possível razão para esta localização é que por trás dos receptores há uma fileira de células contendo um pigmento preto, a melanina (também encontrada na pele - Figura 10). A melanina absorve a luz que passou pela retina, impedindo que seja refletida de volta e se espalhe pelo olho; tem a mesma função que a tinta preta dentro de uma câmera (HUBEL, 1995).

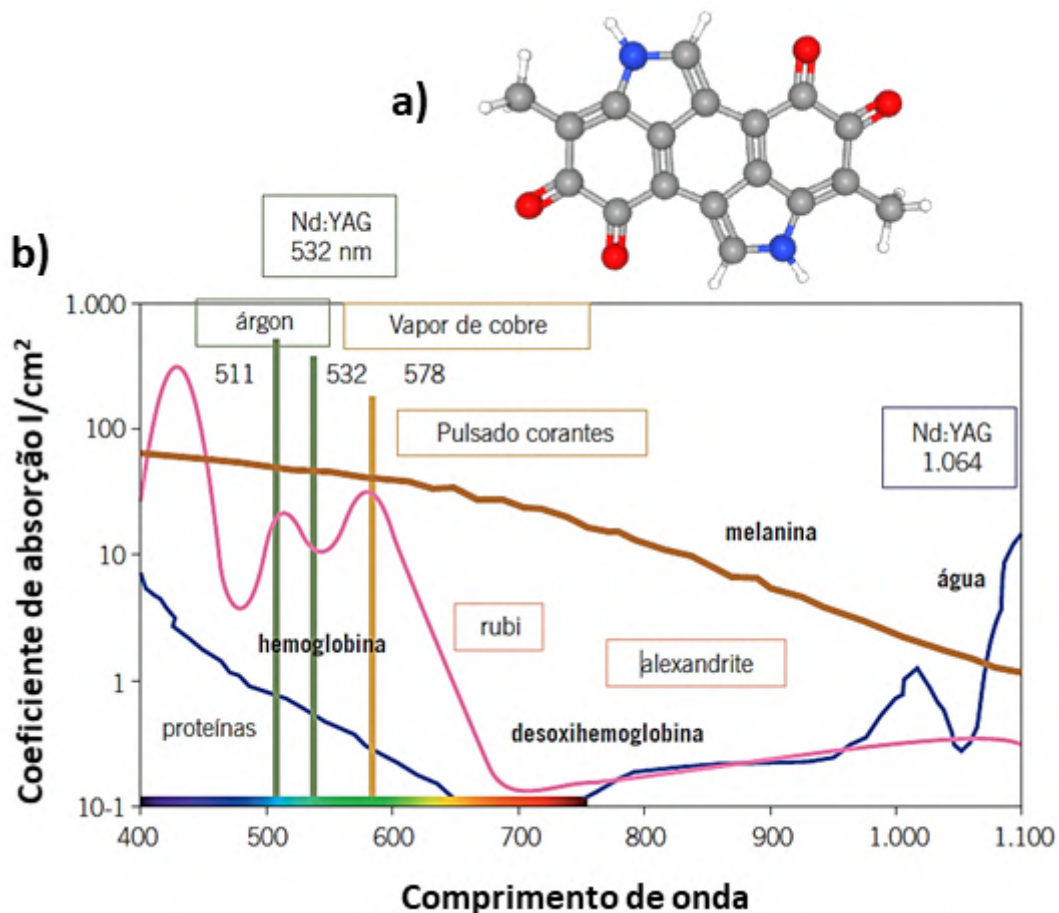


Figura 10 – (a) Estrutura molecular 3D da melanina onde: esferas cinzas, azuis, vermelhas e brancas, representam carbono, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio, respectivamente. (b) Espectro de absorção da melanina dentre outros componentes da pele e lasers. Adaptado de (CATORZE, 2009).

3.2.6 Processo Fotoquímico da Visão

Estudos demonstraram claramente que os pigmentos visuais são parte integrante de uma membrana lipoproteica cujo papel aparente é iniciar o fluxo de troca catiônica através de seus limites, quando iluminado, dando origem, assim, para um potencial receptor neural. Como estruturas da membrana, os pigmentos visuais são único que possuem, como o principal grupo protético, um *cromóforo* cujo espectro de absorção bastante singular serve como uma sonda sensível do seu ambiente molecular (ABRAHAMSON *et al.*, 1972). Para (PAVIA *et al.*, 2015) um *cromóforo* é um grupo de átomos que produzem uma absorção em determinado comprimento de onda em uma molécula. Explica ainda que apesar das absorções de energia em comprimentos de onda mais curtos (como o ultravioleta) resultar na excitação eletrônica das moléculas em estado fundamental, os núcleos que os elétrons unem em ligações têm um papel importante na determinação de quais comprimentos de onda da radiação são absorvidos, posto que, os núcleos determinam a força com a qual os elétrons são ligados e, assim, influenciam o espaçamento de energia entre os estados fundamental e excitado. Por conseguinte, a energia característica de uma transição e o comprimento de onda da radiação absorvida são propriedades de um grupo de átomos e não dos elétrons individualmente.

Estudos mais recentes, (ROGERS, 2010), indicam que a sensibilidade para a luz em um olho completamente adaptado à escuridão tem uma absorção de luz máxima na região de 500 nm, que corresponde com o máximo de absorção de luz do pigmento, rodopsina (Figura 11), encontrado em retina adaptada ao escuro. A autora explica ainda que a energia luminosa absorvida por um único bastonete no limiar da visão é extremamente pequena (um quantum) e isso é bastante insuficiente para causar uma mudança elétrica na membrana do bastonete capaz de se propagar do ponto de absorção da luz para o ponto esférico do bastonete (que é responsável em geral a sinapse entre o bastonete e a célula bipolar).

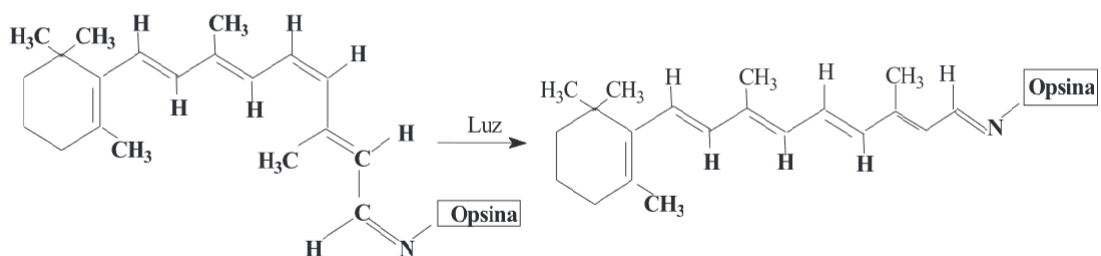


Figura 11 – Representação de uma molécula de rodopsina mostrando que a absorção da luz visível leva à modificação conformacional da molécula, desencadeando uma série de processos bioquímicos que geram impulsos nervosos, traduzidos pelo cérebro na forma de imagens (CARLOS, 2007).

Dessa forma, de acordo com (ROGERS, 2010) deve haver, um processo de amplificação por meio de uma reação química dentro do bastonete, podendo ser considerado a absorção de um quantum apenas como um gatilho que desencadeia uma reação química. Isso por sua vez gera um pulso elétrico suficiente em energia para a realização da sinapse e da propagação da informação até cérebro. De forma detalhada, usando como exemplo a Figura 12, (VALBERG, 2005) descreve que apenas as células ganglionares são células nervosas em um sentido estrito, uma vez que são as únicas células com potencial de ação. As diferentes partes de uma célula nervosa são o corpo celular (soma), os dendritos e a fibra nervosa (axônio). Os dendritos são continuações finas do corpo celular. Suas muitas sinapses (não mostradas na figura) são os pontos de contato com os terminais axônicos de outras células, dos quais recebem sinais de entrada. Os sinais viajam dos dendritos para o corpo celular, onde são somados, e a célula envia um novo sinal pelo seu axônio para a próxima célula no caminho. A fibra nervosa, por exemplo, o axônio de uma célula ganglionar, leva sinais de o corpo celular ao terminal sináptico, onde a informação é transmitida para os dendritos de outras células através de sinapses. Nas células ganglionares, esses sinais são conduzidos ao longo da fibra nervosa por meio de vários potenciais de ação (impulsos nervosos). Essas fibras nervosas estão rodeados por uma folha isolante de mielina que consiste em moléculas gordurosas com lacunas no envoltório a distâncias regulares, chamadas nós de Ranvier. Este arranjo mantém a amplitude dos impulsos nervosos em movimento. O potencial de ação gerado em um nó inicia a corrente que flui passivamente dentro do segmento de mielina até que o próximo nó seja atingido. Esse fluxo de corrente local gera então um pulso nervoso no segmento não-helicoidal e o processo é repetido ao longo do comprimento do axônio.

O conteúdo estudado nesta seção auxiliará o leitor a compreender os temas abordados neste trabalho, pois como pode-se perceber: dependendo como as cores são dispostas elas podem enganar a percepção geométrica de um ambiente; há pessoas que apresentam defeitos na visão que podem prejudicar a percepção das cores; a retina é onde ocorre realmente o processo fotoquímico da visão que por sua vez é quem desencadeia os impulsos nervosos que comunicam ao cérebro "as cores" observadas. É importante salientar ainda que toda essa revisão de literatura em torno da visão acrescenta ao leitor uma compreensão além do senso comum sobre o mecanismo pelo qual o ser humano pode "enxergar cores" o que permitirá uma melhor compreensão do desenvolvimento do texto que tratará justamente de cores no cotidiano. Ainda neste contexto de acrescentar ao leitor um conhecimento básico para compreensão do trabalho, a próxima seção abordará uma revisão histórica da teoria quântica, posto que, a estrutura da matéria neste trabalho será estudada fundamentado na teoria quântica.

3.3 TEORIA QUÂNTICA

A teoria quântica se inicia com a hipótese proposta pelo físico alemão Max Karl Ludwig Planck (Max Planck) em 1900 para a resolução de um problema da física clássica, o espectro

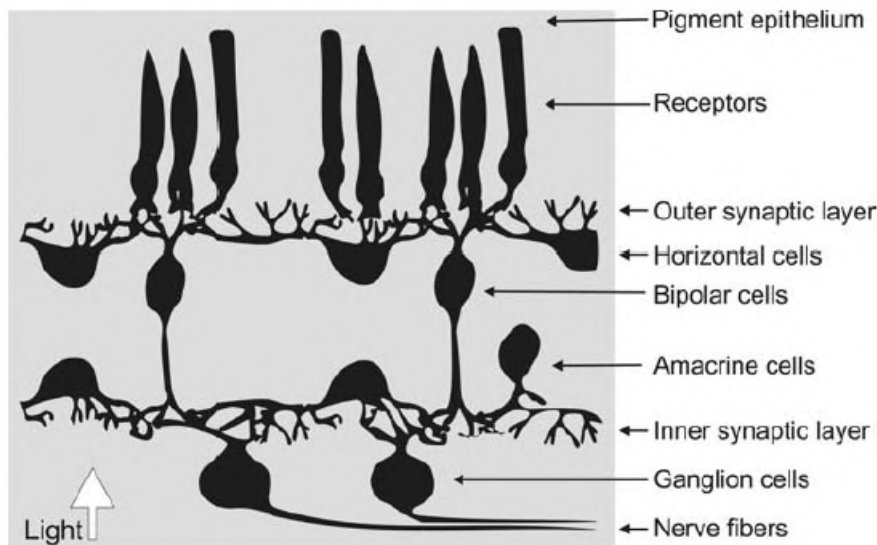


Figura 12 – Imagem simplificada das células nervosas da retina e suas interconexões. A luz entra por baixo e passa por várias camadas de células antes de ser absorvida nos receptores na parte de trás do olho. As células bipolares pertencem à via direta entre receptores e células ganglionares, enquanto as células horizontais e amácrinas fornecem conexões laterais aos receptores e células ganglionares, respectivamente (VALBERG, 2005).

de radiação do corpo negro (CHIBENI, 2008). Um "corpo negro" pode ser representado por um orifício aberto em um corpo oco como representado na Figura 13. O orifício será negro para corpos em temperaturas usuais, à medida que a temperatura se eleva, o orifício se torna vermelho, depois amarelo e depois branco. Cada coloração da luz emitida corresponde a uma temperatura, que resulta da combinação de radiação luminosa de diferentes frequências, e cada frequência contribui com uma fração da energia total irradiada pelo orifício. Nesse contexto, o eletromagnetismo, a mecânica clássica e a mecânica estatística não forneciam resultados compatíveis com os dados empíricos para a teoria do corpo negro (curva de *Rayleigh-Jeans*) exceto na região de altos comprimentos de onda (ou baixa frequência). Essa discrepância constituiu um grave problema para a física do final do século XIX, e ficou conhecido como "catástrofe do ultravioleta" (CHIBENI, 2008).

A principal área de trabalho de Planck, era a termodinâmica, e tendo estudado com Kirchhoff (famoso pela invenção do espectroscópio), abordou o problema do ponto de vista termodinâmico. Planck considerou que a luz estava interagindo com osciladores elétricos na matéria. Em sua hipótese, descreveu a energia dos osciladores como proporcional a sua frequência:

$$E = h\nu, \quad (3.2)$$

onde h é a constante de proporcionalidade. Planck chamou essa quantidade de energia de *quantum*, então, observamos que a energia do oscilador é *quantizada*. Usando a mecânica estatística, Planck deduziu uma expressão para o fluxo de potência (também conhecido como

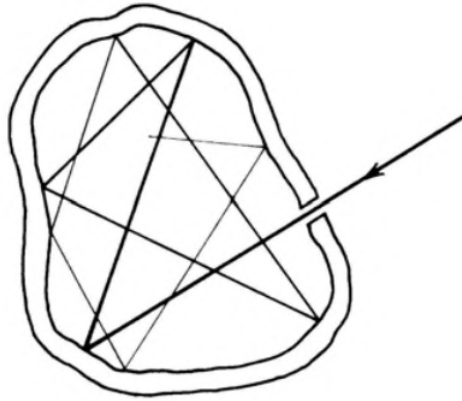


Figura 13 – Uma aproximação do corpo negro. A radiação é completamente absorvida pelo pequeno buraco no corpo negro e reflete seguidamente em suas paredes internas, com pouca possibilidade de escapar pelo orifício após ser absorvida (STRINGASCI, 2011).

emitância, que está relacionado a intensidade):

$$d\xi = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right) d\lambda, \quad (3.3)$$

na qual λ é o comprimento de onda, c é a velocidade da luz, k é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura absoluta (BALL, 2005). A Figura 14 mostra o comportamento da curva descrita por *Rayleigh-Jeans* (linha tracejada) e por Max Planck (linha contínua).

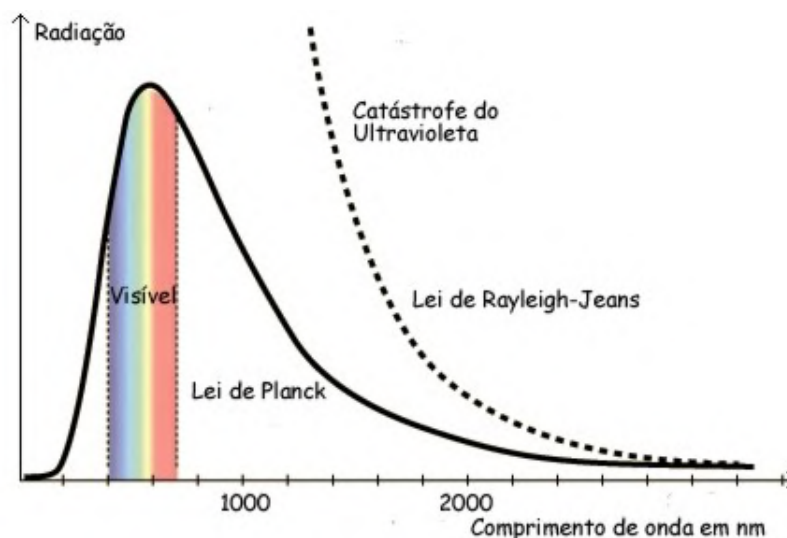


Figura 14 – Gráfico de intensidade da radiação de um corpo negro *versus* comprimento de onda. (ALVARENGA, 2019).

Fundamentado nos conceitos de Max Planck de "energia quantizada" descrito no parágrafo anterior, Albert Einstein em 1905, ao estudar o fenômeno que ficou conhecido como

efeito fotoelétrico, apontou que todas as observações experimentais sobre a emissão de elétrons a partir de feixes de luz incididas sobre placas metálicas, poderiam ser explicadas de uma maneira clara postulando que a transferência de energia entre onda de luz e elétron ocorre em quantidades discretas e bem definidas $h\nu$, sendo h a constante fundamental introduzida por Max Planck. A partir deste postulado a luz é quantizada em unidades de energia que não podem sofrer decomposição adicional. Einstein chamou de *fóton* a energia de cada *quantum* de luz (FROMHOLD, 2003). É importante entender que no contexto histórico do desenvolvimento da teoria quântica os conceitos introduzidos por Max Planck e Albert Einstein foram decisivos para o desenvolvimento do primeiro modelo atômico que explicaria as características energéticas do átomo de hidrogênio que será descrito melhor na próxima seção.

3.3.1 O Modelo Atômico de Bohr

Entre os anos 1909 e 1911, Ernest Rutherford e seus colaboradores, Ernest Marsden (1889-1970) e Hans Geiger (1882-1945), concluíram empiricamente que o átomo é constituído por um núcleo duro de carga positiva e um imenso vazio onde os elétrons orbitam presos ao núcleo por forças eletromagnéticas. Os resultados de Rutherford, descartava o principal modelo atômico da época: o modelo de Thomson, introduzido em 1904. O modelo de Thomson, tinha ainda um concorrente: o modelo planetário, ou saturniano, de Hantaro Nagaoka (1865-1950) que descrevia o átomo como um núcleo maciço em torno do qual os elétrons descreviam órbitas. Mas no final das contas, por meio do teorema de Larmor (descrito pelo físico Irlandês Joseph Larmor (1857-1942)) os modelos propostos pelos três cientistas (Nagaoka, Thomson Rutherford) mostravam-se eletrodinamicamente instáveis. (PARENTE; SANTOS; TORT, 2013)

Rompendo com os conceitos clássicos da época, Niels Bohr em 1913, desenvolve um trabalho que considerava as novas hipóteses que estavam solucionando problemas fundamentais da física clássica, como a radiação do corpo negro e o efeito fotoelétrico descrito no início da seção que quantizavam a energia absorvida por elétrons. Considerando a quantização da energia e com os fortes indícios de que as mudanças dos estados de energia dos átomos estavam relacionados com o comprimento de onda, ou à frequência, associados com as linhas espectrais. Bohr, propõe um modelo atômico para o hidrogênio firmado em dois postulados. O primeiro postulado reflete a desconcordância em utilizar a equação de Larmor, para formulação de uma teoria atômica e o segundo diz respeito a convicção de que a hipótese de Planck tem validade para o sistema atômico (PARENTE; SANTOS; TORT, 2013).

Com estes postulados a teoria de Bohr para o átomo de hidrogênio teve considerável sucesso na interpretação dos espectros atômicos. Porém, ela ainda de mostrava insuficiente em relação a muitos problemas, dentre os quais podemos citar: o modelo do átomo do hélio; o tratamento quantitativo dos espectros moleculares; e explicações para a ligação química (OHLWEILER, 1974). Um estudo mais apropriado foi então desenvolvido pelo físico alemão Werner Heisenberg e o físico Austríaco Erwin Schrödinger em (1925- 1926) que,

independentemente e com perspectivas diferentes, publicaram os primeiros trabalhos que anunciavam uma nova maneira de pensar nos elétrons e em seu comportamento, que foi chamado de mecânica quântica. A mecânica quântica se aplica a toda matéria, suas explicações sobre o comportamento dos átomos e das moléculas ainda não foram substituídos, porque responde às questões sobre as estruturas atômica e molecular, de modo mais completo do que qualquer teoria anterior ou posterior. Sendo, desta forma, a melhor ferramenta para os químicos em um estudo sobre a matéria:

O desenvolvimento da mecânica quântica aplicada aos elétrons também levou as novas teorias sobre o núcleo atômico. Hoje, a mecânica quântica abrange todo o comportamento do átomo. E como a química começa com os átomos, a mecânica quântica fornece a base de toda ciência química moderna (BALL, 2005).

Nesta seção foi realizado apenas uma descrição histórica sobre a teoria quântica e o Átomo de Bohr, pois no desenvolvimento do texto (Seção 5.1.4) esse tema será novamente abordado.

4 METODOLOGIA

Inicialmente desenvolveu-se um levantamento bibliográfico sobre a fisiologia da visão e os processos fotoquímicos os quais tornam a visão possível fundamentado, principalmente, no livro (ROGERS, 2010). Posteriormente o estudo foi centrado em compreender os mecanismos físico-químicos das cores em diferentes sistemas tendo como base o livro (NASSAU, 1983). A partir do entendimento dos mecanismos físico-químicos das cores a próxima etapa do trabalho foi realizar um estudo sobre a teoria quântica a fim de compreender e poder explicar melhor os mecanismos das cores no desenvolvimento do trabalho.

Fundamentado na revisão bibliográfica a estrutura da matéria foi estudada neste trabalho abordando seus possíveis graus de liberdade associando as possíveis energias do sistema com a sua coloração. A descrição foi iniciada com as energias relacionadas aos graus de liberdade na mecânica clássica. Obteve-se então que para uma partícula em que toda a sua massa está localizada em um ponto, seu único movimento possível é o de translação, sendo sua energia cinética é igual a energia total e dada por:

$$K_{total} = K_{trans}. \quad (4.1)$$

O próximo passo foi tratar a partícula inicial como um corpo rígido onde os movimentos possíveis são o de translação e rotação. Obteve-se, então, que a energia cinética total é dada por:

$$K_{total} = K_{trans} + K_{rot}. \quad (4.2)$$

Na sequência foi considerada a possibilidade de deformação na partícula, obtendo-se então, que a energia cinética total deveria ser a soma da energia translacional, rotacional e vibracional:

$$K_{total} = K_{trans} + K_{rot} + K_{vib}, \quad (4.3)$$

Após a descrição dos graus de liberdade em partículas na mecânica clássica foi descrito o estudo dos graus de liberdade na mecânica quântica seguindo a representação de Schrödinger por ser a abordagem mais comum nos livros didáticos. Mostrou-se que para um átomo em um caso idealizado em que ocorrem simultaneamente transições eletrônicas, vibrações e rotações (sendo vibrações e rotações movimentos independentes). A combinação Hamiltoniana que pode descrever esse sistema é dada por:

$$\hat{H}_{total} = \hat{H}_{trans} + \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot}, \quad (4.4)$$

e as funções de onda correspondentes aos graus de liberdade são:

$$\psi_{total} = \psi_{trans}\psi_{vib}\psi_{rot}. \quad (4.5)$$

Após a descrição da energia considerando os graus de liberdade dos sistemas foi realizado uma descrição das energias para o átomo de hidrogênio. Assim, a equação definida para descrever as energias do átomo hidrogênio foi:

$$E_{n,j} = E_n \left[1 + \frac{Z^2\alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right]. \quad (4.6)$$

Em sequência, seguindo uma ordem crescente de complexidade foi estudado o sistema de átomos multi-eletrônicos. Para o qual o operador Hamiltoniano de um átomo com N elétrons (sem considero spin do elétrons) foi definido como:

$$\hat{H} = - \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2}_{\text{Energia Cinética}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}}_{\text{Potencial atrativo}} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_i \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}}}_{\text{Potencial repulsivo}}, \quad (4.7)$$

sendo as funções de onda definidas pelo método conhecido como "Hartree-Fock" onde se realiza uma aproximação que considera que os elétrons são independentes e pode ser descrita como:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \cdots \phi_N(\vec{r}_N). \quad (4.8)$$

Sistemas multi-atômicos ainda mais complexos que os multieletrônicos foram descritos a partir da consideração de todas as interações dos tipos elétron-elétron, núcleo-núcleo, e elétron-núcleo. Com tais considerações o operador Hamiltoniano pôde ser descrito da seguinte forma:

$$\hat{H} = - \underbrace{\sum_{\alpha=1} \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2}_{\text{Termos da Energia Cinética}} \quad (4.9)$$

$$- \underbrace{\sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}}}_{\text{Termos de energia potencial}}. \quad (4.10)$$

Para descrever as funções de onda para tais sistemas foi necessário realizar uma aproximação conhecida como "Aproximação de Born-Oppenheimer" onde para N núcleos atômicos e n elétrons as funções podem ser dadas por:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n, R_1, R_2, \dots, R_N) = \psi_{el}\psi_{nucl}. \quad (4.11)$$

A partir da fundamentação física-matemática realizada no trabalho foram descritos os mecanismos físico-químicos para as cores. Os sistemas estudados nesta etapa também foram organizados de maneira crescente de complexidade. Para evidenciar a importância do estudo da estrutura da matéria e a grande área tecnológica de aplicação que existe para materiais que podem mudar de cor, foi adicionada também uma seção sobre as cores na tecnologia.

5 DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

5.1 FUNDAMENTOS DE FÍSICA-MATEMÁTICA DOS MODELOS QUÂNTICOS

Para compreender melhor a diferença energética que há entre os sistemas compostos por um ou muitos átomos e o que causa essa diferença, será estudado nesta seção os graus de energia possíveis em sistemas de forma crescente de complexidade. Esta seção foi desenvolvida a partir do estudo dos seguintes autores: (BLINDER; HOUSE, 2018); (HERTEL; SCHULZ, 2015); (HERTEL, 2017); (PAULING; WILSON, 1935); e (PAVIA *et al.*, 2015). Além das referências citadas durante o texto.

5.1.1 Energia e Graus de Liberdade na Mecânica Clássica

É comum nas ciências exatas o ensino ser construído a partir dos modelos mais simples e idealizados até os modelos mais complexos e mais próximos dos sistemas reais. Por exemplo, disciplinas de mecânica básica começam considerando que um objeto ou sistema físico é uma *partícula*. Nessa aproximação toda a massa está localizada em um único *ponto*. Sendo o conceito de *ponto* uma abstração matemática para algo que não possui "extensão espacial"¹ o único movimento possível para uma partícula é o de *translação*, pois rotação e vibração necessitam que o objeto seja pelo menos unidimensional. Nesse caso, em um sistema de coordenadas cartesianas é dito que a partícula possui três *graus de liberdade* de translação. Toda a energia cinética, K_{total} , do objeto é energia de translação K_{trans} , ou seja,

$$K_{total} = K_{trans}. \quad (5.1)$$

O próximo passo na descrição de sistemas físicos é tratar um objeto como um *corpo rígido*. Nessa aproximação o objeto é considerado como tendo sua massa distribuída em um volume, contudo a ação de forças não o deforma. Assim, além da translação do centro de massa do objeto é possível estudar os movimentos de rotação. Qualquer rotação pode ser descrita como uma combinação de rotações nos planos xy , yz e zx , isto é, existem três graus de liberdade de rotação. Portanto, um corpo rígido possui seis graus de liberdade e sua energia cinética é a energia relacionada com o movimento translação, K_{trans} , mais a energia relacionada com o movimento de rotação, K_{rot} , ou seja,

$$K_{total} = K_{trans} + K_{rot}. \quad (5.2)$$

¹ Uma linha possui um dimensão, uma superfície possui duas dimensões, um volume possui três dimensões. Já um ponto teria dimensão zero.

Na seqüência é considerada a possibilidade de deformação, isto é, a presença de *forças elásticas*. Novamente isso é abordado partindo de um modelo simplificado, que é o oscilador harmônico simples (ou sistema massa-mola): uma partícula sujeita à ação de um força $\vec{F} = -kx\hat{i}$, sendo k a constante elástica, e o sinal negativo indica que a força é sempre contrária ao movimento. Aqui o sistema possui apenas um grau de liberdade que é associado à vibração. Para esse sistema a segunda lei de Newton para uma partícula de massa m é dada por:

$$m \frac{d^2}{dt^2} x(t) = -kx(t). \quad (5.3)$$

Dividindo essa equação por m , e definindo $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$ temos:

$$\frac{d^2}{dt^2} x(t) = -\omega_0^2 x(t). \quad (5.4)$$

Para que essa equação faça sentido físico, ω_0^2 deve obrigatoriamente ter dimensão física de $(1/\text{tempo})^2$, isto é, frequência ao quadrado. Portanto,

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}, \quad (5.5)$$

é denominada de *frequência natural* do sistema. O termo “natural” significa que a frequência de oscilação depende apenas das características intrínsecas do sistema (sua massa e sua constante elástica).

Apesar de sua simplicidade, essa expressão, Eq. (5.5,) para a frequência natural do sistema já possui características que serão importantes para entender as frequências associadas a sistemas com maior complexidade estrutural. Temos que ω_0 é proporcional² à constante elástica k , $\omega_0 \propto k$. Isso indica que quanto mais “forte” ou “intensa” é a interação maior é a frequência de oscilação do sistema. Já a relação de ω_0 com a massa m é inversamente proporcional, $\omega \propto \frac{1}{m}$. Isso significa que quanto maior a massa, menor é a frequência; e quanto menor a massa maior é a frequência. É simplesmente uma manifestação do conceito de inércia, quanto maior a massa mais difícil é alterar o momento linear do sistema.

Esse modelo do oscilador harmônico é a base para construir as soluções para sistemas de N osciladores acoplados por forças elásticas. Por exemplo, para 2 osciladores acoplados teríamos um sistema de 2 equações dadas pela segunda lei de Newton para cada oscilador. Resolvendo esse problema de álgebra linear, teríamos um conjunto de soluções que correspondem aos *modos normais de vibração do sistema*. Nesse caso teríamos 2 modos normais, ou seja, o sistema apresenta 2 frequências naturais. Matematicamente isso significa que qualquer movimento desse sistema acoplado pode ser descrito por uma combinação linear (soma) de oscilações com as frequências naturais do sistema. Formalmente, as soluções (do sistema de equações) são funções (vetores) que determinam um espaço vetorial, o qual contém qualquer possível

² Essa proporção não é linear. Contudo, o que queremos ressaltar é o aspecto geral da dependência, se uma variável aumenta ou diminui o que acontece respectivamente com a outra, e não a escala exata dessa dependência.

solução. Para formar um espaço vetorial essas soluções devem ser “normais” uma em relação às outras, ou seja, elas devem ser funções ortogonais³. Para um sistema de N partículas acopladas teríamos N frequências naturais (ou modos normais). Isso não significa apenas que o sistema tem N maneiras de oscilar; significa que qualquer combinação desses N modos normais é um possível movimento do sistema.

Tais sistemas de osciladores acoplados são compostos por massas “discretas”, ou seja é possível contar de um por um o número total de partículas do sistema. Caso o sistema seja dado uma distribuição contínua de massa, a segunda lei de Newton resultaria na equação de onda⁴. Dependendo da dimensão do sistema e das condições de contorno (sistema limitado ou ilimitado) é possível mostrar a solução mais geral é a combinação linear de infinitas frequências. Para sistemas limitados (por exemplo, corda ou membrana fixa) as frequências possíveis são *discretas*, isto é, múltiplos de uma frequência fundamental. Para sistemas ilimitados (corda infinita) as frequências são *contínuas* podem assumir qualquer valor.

Retornando aos movimentos de um objeto físico na mecânica clássica, no caso geral o movimento do objeto é uma combinação de translação, rotação e vibração. A energia cinética total é dada pela soma da energia associada a cada um desses possíveis movimentos,

$$K_{total} = K_{trans} + K_{rot} + K_{vib}, \quad (5.6)$$

sendo K_{vib} a energia associada à vibração. Se considerarmos que um objeto é composto por uma distribuição discreta de massa, para um sistema de N partículas, o número de graus de liberdade relacionados à vibração é: $3N - 5$ (distribuição linear⁵ de massas); e $3N - 6$ (distribuição não linear). Por exemplo, no caso de uma molécula de acetona $CH_3(CO)CH_3$, ($N = 10$), existem 3 graus de liberdade de translação, 3 de rotação e $3(10) - 6 = 24$ graus de liberdade de vibração, sendo provável que a maior parte da energia do sistema seja vibracional.

Essa relação entre a energia total de um sistema e o número de graus de liberdade é algo conhecido na termodinâmica de gases. O *teorema da equipartição* estabelece que a energia está distribuída de maneira equiprovável entre os graus de liberdade; cada grau de liberdade contribui com $\frac{1}{2}k_B T$ para a energia total⁶. Para um gás monôatomico existem apenas os graus de liberdade de translação para cada um de seus N componentes, energia total correspondente é $E_{total} = N \left(\frac{3}{2} k_B T \right)$. Para um gás diatômico, tem-se $E_{total} = N \left(\frac{5}{2} k_B T \right)$ se a molécula é rígida (não vibra). Dessa forma, no contexto de gases ideais, para saber a energia total de um gás basta saber o número de graus de liberdade das moléculas que

³ Essa é o mesmo conceito do espaço vetorial cartesiano. Os versores \hat{i}, \hat{j} e \hat{k} são ortogonais e normalizados. Qualquer ponto no espaço tridimensional é descrito como uma combinação linear desses 3 versores, isto é, $\vec{r} = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k}$.

⁴ Aqui consideramos que uma *oscilação* representa sistemas cujos padrões são temporais. Já por *ondas* consideramos a representação de sistemas que possuem padrões tanto espaciais quanto temporais.

⁵ Aqui “linear” significa em uma dimensão. Por exemplo, representa um conjunto de osciladores e molas somente na horizontal.

⁶ T representa a temperatura absoluta e $k_B = 1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ é a constante de Boltzmann.

compõem o gás. O conhecimento dessa energia total é importante para estimar parâmetros que caracterizam propriedades materiais dos gases, tais como o calor específico à volume constante, $C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$. Quanto maior o número de graus de liberdade de uma molécula do gás, maior são as possibilidades de distribuir a energia nesse sistema. Nem toda energia adicionada ao sistema faz aumentar a energia cinética de translação (cujo valor médio está relacionado com a definição de temperatura), pois parte da energia é transferida para os movimentos de rotação e vibração.

5.1.2 Energia e Graus de Liberdade na Mecânica Quântica

As maneiras de distribuir energia entre os diversos tipos de movimento (ou graus de liberdade) são também essenciais na mecânica quântica. De fato, a relação entre a estrutura de um sistema quântico com suas possíveis energias é ainda mais imprescindível do que na mecânica clássica. Além disso, para o estudo da mecânica quântica o domínio e a compreensão da linguagem matemática são ainda mais importantes, pois os fenômenos quânticos vão além da nossa capacidade de percepção ou do nosso senso-comum⁷. Outro fator essencial é a compreensão e domínio do eletromagnetismo, pois em escala atômica, mesmo para sistemas eletricamente neutros, todas as interações são dadas por forças eletromagnéticas, pois as coisas são feitas de prótons e elétrons. Assim, para compreender a estrutura de átomo, moléculas ou sólidos é essencial conhecer/descrever as interações eletromagnéticas.

Algo bem conhecido no eletromagnetismo é a relação entre cargas elétricas aceleradas⁸ e a emissão de ondas eletromagnéticas. Nesse contexto, é possível estabelecer uma relação geral entre o dimensão do sistema (macroscópico até a escala do núcleo) e a sua respectiva faixa de frequência de ondas eletromagnéticas. O movimento coletivo de cargas elétricas (relacionado com circuitos elétricos) corresponde às *ondas de rádio*; o movimento de rotação das moléculas corresponde à faixa de *micro-ondas*; a vibração de moléculas corresponde à faixa do *infravermelho*; indo para o movimento “individual” dos elétrons, as transições eletrônicas correspondem à faixa da *luz visível* (espectro das cores) até à faixa do *ultra-violeta*; a faixa de frequência de *raios-X* também está relacionada com o movimento individual de elétrons, contudo em uma faixa de energia possível de ionizar um átomo ou molécula; por fim as frequências mais altas do espectro eletromagnético correspondem a fenômenos nucleares.

No contexto do estudo dos mecanismos físico-químicos relacionados com as cores é necessário uma compreensão dos movimentos (e das respectivas energias) de rotação, vibração e transições eletrônicas descritos pela mecânica quântica. A formulação matemática da dinâmica de sistemas quânticos é fundamentada na álgebra linear, tanto na *representação*

⁷ Que é baseado na experiência das interações (macroscópicas) que temos com o mundo a nossa volta

⁸ É importante lembrar que aceleração representa como a velocidade está variando conforme o tempo está variando, $\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt}$. Sendo a velocidade um vetor, ele pode variar tanto em magnitude quanto em direção. Por exemplo, \vec{v} pode ter a magnitude constante em relação ao tempo, mas variar em direção, e isso consiste em um movimento acelerado. Ou seja, um movimento circular uniforme é por definição um movimento acelerado (o que vai contra a intuição de muitas pessoas.)

de Schrödinger quanto na representação de Heisenberg. Os conceitos fundamentais de ambas representações são os **observáveis** e as **funções de onda**. Os observáveis são descritos por operadores matemáticos⁹ e representam parâmetros físicos (posição, momento linear, energia total, momento angular são os exemplos mais comuns) que podem ser medidos ou estimados por experimentos. Por exemplo, suponha que o parâmetro A é algo que pode ser medido experimentalmente, matematicamente ele será representado pelo operador \hat{A} . Por sua vez, as funções de onda representam os possíveis auto-estados e auto-valores¹⁰ correspondente a um dado observável. Dito isso, na representação de Schrödinger os operadores (observáveis) são constantes e as funções de onda evoluem no tempo; na representação de Heisenberg as funções de onda são constantes e o que se estuda é a evolução dos operadores. Aqui seguiremos a representação de Schrödinger, que é abordagem mais comum nos livros didáticos.

A evolução temporal da função de onda $\Psi(\vec{r}, t)$ é dada em termos equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \hat{H} \Psi(\vec{r}, t), \quad (5.7)$$

sendo \vec{r} o vetor posição, e \hat{H} o operador *Hamiltoniano*. A função $\Psi(\vec{r}, t)$ representa os possíveis estados (ou configurações de um sistema). Seu significado físico está relacionado com $|\Psi(\vec{r}, t)|^2$, que representa a densidade probabilidade de encontrar o sistema em um determinado estado. O Hamiltoniano corresponde a soma das energias cinéticas e potenciais de um sistema. É um conceito clássico baseado na Mecânica Hamiltoniana¹¹. O operador Hamiltoniano é a soma do operador correspondente às energia cinéticas \hat{K} dos componentes do sistema, com o operador correspondente a energia potencial, \hat{V} , que representa as interações entre os componentes do sistema, isto é,

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t). \quad (5.8)$$

Substituindo a Eq. (5.8) em (5.7) temos:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t). \quad (5.9)$$

Essa expressão é geral, pois para caracterizar um sistema é preciso determinar o número de partículas (haveria um termo de energia cinética para cada partícula) e os tipos de interações entre elas, que devem ser descritas por funções matemáticas que representam as energias

⁹ Apesar do nome que pode assustar, um *operador matemático* é algo que represente uma operação ou transformação matemática que satisfaz as condições da Teoria de Grupos. Exemplos comuns de operadores são: a operação de soma, a operação de multiplicação. Derivadas e integrais também são operadores matemáticos.

¹⁰ O prefixo "auto" (eigen) vem do contexto dos problemas de autovalores e autovetores da álgebra linear. Como veremos esse tipo de problema é a base do formalismo da mecânica quântica

¹¹ Em cursos mais básicos de física somente a mecânica Newtoniana é estudada. Enquanto a mecânica Newtoniana é baseada no conceito de forças, existem outras formulações (A Lagrangiana e a Hamiltoniana) da mecânica clássica que se baseiam no conceito de energia.

potenciais. Soluções analíticas (e exatas) são conhecidas apenas para poucos tipos de potenciais de interação.

A sequência didática do ensino da mecânica quântica também é baseada em um aumento gradativo da complexidade dos sistemas estudados. A primeira aproximação realizada é considerar que a energia potencial de um sistema é independente do tempo, $V(\vec{r}, t) \equiv V(\vec{r})$, ou seja, a interação só depende da coordenada espacial. Dessa forma é possível supor que $\Psi(\vec{r}, t)$ é uma função cuja parte espacial é independente da parte temporal, isto é, supomos uma solução da forma:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \phi(t)\psi(\vec{r}).$$

Utilizando o método de separação de variáveis é possível mostrar que a solução da parte temporal é dada por $\phi(t) = e^{-\frac{iE}{\hbar}t}$, Portanto,

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})e^{-\frac{iE}{\hbar}t},$$

com a função de onda (independente do tempo) $\psi(\vec{r})$ governada pela **equação de Schrödinger independente do tempo**,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\vec{r}) + V(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}).$$

De maneira mais geral, podemos escrever

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (5.10)$$

que representa um problema de autovalores e autovetores. As soluções ψ da equação de Schrödinger formam um espaço vetorial com uma norma definida¹². A ação do operador Hamiltoniano \hat{H} nesse espaço vetorial das soluções (autovetores) resulta em valores (autovalor) reais que representam os autovetores. Além disso, como as soluções ψ determinam um espaço vetorial, qualquer combinação linear entre essas soluções também é um solução. Como consequência, existe a probabilidade do sistema estar em mais de um estado simultaneamente.

Essa aproximação da equação de Schrödinger para potenciais de interação independentes do tempo é importante para determinar os estados estacionários dos sistemas, ou seja, é possível definir os níveis de energia. Problemas como o poço "quadrado" unidimensional são de caráter didático, pois são os sistemas mais simples que apresentam a quantização da energia, ou seja, os possíveis estados de um sistema são discretos e proporcionais a um estado fundamental. Os poços bidimensional e tridimensional, além de demonstrarem que a quantidade de números quânticos está relacionado com o número de dimensões espaciais do sistema¹³, também introduzem o conceito de *degenerescência*. Outros exemplos didáticos tradicionais são o oscilador harmônico e o rotor rígido, que demonstram respectivamente a quantização da energia de vibração e a quantização do momento angular.

¹² Por isso as funções de onda devem ser funções que são ortogonais

¹³ Por exemplo, em um dimensão os estados são caracterizados por apenas um número quântico, $n_x = 1, 2, 3, \dots$. Em duas dimensões o sistema é caracterizado por $n_x = 1, 2, 3, \dots$ e $n_y = 1, 2, 3, \dots$.

Contudo, em um sistema real, transições eletrônicas, vibrações e rotações podem ocorrer simultaneamente. Vibrações e rotações implicam em sistemas compostos por mais de um átomo, ou seja, são característica de moléculas. Considerando que esses movimentos são independentes (que é também uma idealização), o operador Hamiltoniano total, \hat{H}_{total} , pode ser escrito como uma combinação do Hamiltonianos da transições eletrônicas, \hat{H}_{trans} ; das vibrações, \hat{H}_{vib} ; e das rotações, \hat{H}_{rot} . Portanto,

$$\hat{H}_{total} = \hat{H}_{trans} + \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot}. \quad (5.11)$$

Para essa aproximação de independência dos movimentos a função de onda é dada por

$$\psi_{total} = \psi_{trans}\psi_{vib}\psi_{rot}.$$

Ao considerar a relação inversamente proporcional entre frequência e massa é possível “estimar” uma divisão da faixa de frequências relacionadas a cada tipo de movimento. Considere que rotações e vibrações são descritos pelo movimento dos núcleos atômicos. Na rotação o sistema deve se mover como um todo e isso inclui toda a sua massa; portanto, seria o movimento relacionado com as frequências mais baixas. A vibração corresponde a uma faixa intermediária, pois os modos normais de vibração vão desde o movimento coletivo do sistema até o movimento individual de cada componente. As frequências mais altas estão relacionadas com o transições eletrônicas, pois a massa dos elétrons muito menor do que a do prótons. Obviamente, esse é apenas um exercício mental baseado no conceito de inércia, mas que já fornece uma visão qualitativa. Para obter resultados quantitativos, é preciso retornar para a equação de Schrödinger.

5.1.3 Energia, Graus de liberdade e a complexidade das estruturas

Em uma escala de complexidade de estrutura teríamos átomos, moléculas e o comportamento coletivo deste ao formarem gases, líquidos e sólidos. Em um escala de “dificuldade” (ou de plausibilidade) de encontrar soluções analíticas teríamos átomos, comportamento coletivo e moléculas. Na verdade, o átomo de hidrogênio é o sistema físico mais simples que possui soluções exatas para a respectiva equação de Schrödinger. A Hamiltoniana do sistema possui apenas um termo de interação que é o potencial de Coulomb entre o elétron e o núcleo. Para átomos de mais de um elétron deve-se considerar a repulsão entre os elétrons e a atração entre elétrons e o núcleo. Devido a isso não é possível obter soluções analíticas exatas, sendo necessário métodos de aproximação ou soluções numéricas para tratar tais sistemas. Mesmo no caso mais simples do átomo de hidrogênio, correções e aproximações são necessárias para considerar efeitos devido aos spins do elétron e do núcleo.

Já para o comportamento coletivo, é possível considerar que os sistemas são formados por um grande número de componentes. Isso permite a utilização de ferramentas da mecânica estatística quântica, ou conceito de simetria ao descrever a rede estrutural formada por átomos

e moléculas. O adjetivo *quântico* atribuído a mecânica estatística refere-se ao fato das partículas quânticas serem indistinguíveis e classificadas em **bósons** ou **férmions**. Bósons são partículas cujo valor do spin é um número inteiro $S = 0, 1, 2, 3, \dots$ (por exemplo, fótons¹⁴ possuem spin $S = 1$), sendo descritos pela *estatística de Bose-Einstein*. A principal característica dos bósons é que eles podem ocupar o mesmo estado quântico. Férmions, por sua vez, possuem spin dado por valores semi-inteiros, $S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ (por exemplo, prótons e elétrons possuem $S = \frac{1}{2}$), sendo descritos pela *estatística de Fermi-Dirac*. A principal característica dos férmions é o *Princípio de Exclusão de Pauli*, isto é, férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico. Outra diferença entre bósons e férmions é dado em termos da paridade de suas funções de onda; na estatística de Bose-Einstein as autofunções são definidas por uma combinação linear simétrica, enquanto na estatística de Fermi-Dirac as autofunções são definidas por uma combinação anti-simétrica.

O estudo de uma molécula é o caso mais complexo e complicado de se tratar. É complexo pois não podemos considerar que as energias associadas à molécula é apenas uma combinação linear entre os comportamentos das transições eletrônicas do átomo individuais. É complicado por diversos motivos: (i) deve-se se considerar também todas as atrações e repulsões entre elétrons e núcleos de diferentes átomos, cada interação considerada é um termo adicional no operador Hamiltoniano; (ii) deve-se se considerar que elétrons são férmions; a função de onda do sistema deve ser anti-simétrica; (iii) deve-se considerar a descrição do movimento de rotação e dos modos de vibração. Tudo isso torna os modelos físico-matemáticos extremamente complicados de serem resolvidos, mesmo com a utilização de aproximações e métodos computacionais. O lado positivo é que os níveis de energia e o respectivo espectro de uma determinada molécula pode ser visto como sua “impressão digital”. Nesse sentido, um dos fundamentos da espectroscopia é estudar a estrutura de um material por meio das frequências eletromagnéticas que ele emite ou absorve.¹⁵

É importante ressaltar que mesmo nos casos que possuem soluções exatas, o desenvolvimento completo e detalhado dessas soluções é trabalhoso. Como o foco principal do trabalho é a parte química (que será apresentada posteriormente), não resolveremos em detalhes nenhum caso particular da equação de Schrödinger. Contudo, para construir uma base teórica que possibilite continuar os estudos de mecânica quântica (principalmente da estrutura de moléculas)

¹⁴ Como o conceito de fóton é introduzido no estudo do efeito foto-elétrico, muitas vezes ficamos tendenciosos a pensar que fótons estão associados apenas com a luz. Entretanto, o que chamamos de luz é apenas uma faixa de frequência do espectro eletromagnético. Portanto, o conceito de fóton está relacionado a qualquer frequência desse espectro.

¹⁵ Não é algo incomum ter alguma informação sobre um objeto ou sistema apenas analisando apenas suas frequências. Um exemplo no contexto da mecânica clássica é o som das coisas. Objetos são constituídos por distribuições contínuas de massa, ou seja, cada objeto pode vibrar de inúmeras maneiras diferentes. O que chamamos de timbre nada mais é do que a soma de todas as frequências que algo emite ao vibrar. E os modos de vibração de algo dependem de sua estrutura e do material de que é constituído. Por exemplo, mesmo com os olhos fechado, podemos distinguir facilmente se um som emitido é oriundo de um metal, de um plástico, de uma madeira, ou de uma cerâmica. Podemos achar que não entendemos de análise de Fourier, mas os nossos cérebros entendem e utilizam isso o tempo todo.

iremos apresentar de maneira geral alguns dos modelos principais e também alguns métodos de aproximação para tratar das correções necessárias feitas a partir dos modelos mais simples.

5.1.4 Átomo de Hidrogênio

Como mencionado anteriormente o sistema físico mais simples que possui soluções analítica e exatas é o átomo de hidrogênio. Para simplificar consideramos que o núcleo está fixo (assim ficamos apenas com um termo no operador da energia cinética) e utilizamos a massa reduzida do sistema,

$$\mu = \left(\frac{m_e \cdot m_p}{m_e + m_p} \right), \quad (5.12)$$

sendo m_e e m_p , respectivamente, as massas do elétron e do próton. Nesse caso existe somente o potencial relacionado à interação entre o núcleo positivo e o elétron, portanto,

$$\hat{V} = V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (5.13)$$

sendo $+e$ a carga elétrica do núcleo e $-e$ a carga do elétron. Se considerarmos os vínculos devido a simetria esférica do potencial é possível obter um potencial efetivo,

$$V_{ef} = V(r) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}, \quad (5.14)$$

no qual l é o número quântico relacionado com o momento angular do sistema.

A equação de Schrödinger independente do tempo é dada por

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(r)\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}). \quad (5.15)$$

Devido a simetria do potencial Coulombiano, é conveniente utilizar o operador Laplaciano em coordenadas esféricas:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right). \quad (5.16)$$

Dessa forma a equação parcial que deve ser resolvida é:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} \right) \right] + V\psi = E\psi. \quad (5.17)$$

Como o potencial só depende da coordenada radial, é possível desacoplar a parte radial da parte angular, ou seja,

$$\psi(r, \theta, \phi) = \mathcal{R}(r)\mathcal{Y}(\theta, \phi). \quad (5.18)$$

Além disso, considera-se que as coordenadas angulares também são independentes,

$$\mathcal{Y}(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi). \quad (5.19)$$

A solução para a função do ângulo azimutal, $\Phi(\phi)$ a solução é a mais simple e é dada por $\Phi(\phi) = e^{im\phi}$. A condição de continuidade $\Phi(\phi + 2\pi) = \Phi(\phi)$, define **número quântico magnético** m ou m_l , cujos valores quantizados são dados por:

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4, \pm 5, \dots \quad (5.20)$$

A outra função angular $\Theta(\theta)$, tem como solução $\Theta(\theta) = AP_l^m(\cos \theta)$ sendo P_l^m a função associada de Legendre, que é definida por:

$$P_l^m(x) \equiv (1-x^2)^{\frac{|m|}{2}} \left(\frac{d}{dx}\right)^{|m|} P_l(x). \quad (5.21)$$

A partir das propriedades dessa solução é possível determinar o **número quântico azimutal**, l , e sua relação¹⁶ com o número quântico m , isto é,

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, 1, \dots, l-1, l.$$

A parte angular (já normalizada) da função de onda é denominada de *harmônicos esféricos*,

$$\mathcal{Y}_l^m(\theta, \phi) = \varepsilon \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} e^{im\phi} P_l^m(\cos \theta). \quad (5.22)$$

Na equação da parte radial é considerada finalmente a interação entre elétron e núcleo. A solução é $\mathcal{R}_{n,l}(r) = \frac{1}{r} \rho^{l+1} e^{-\rho} v(\rho)$, sendo $v(\rho)$ um polinômio de grau $j_{max} = n - l - 1$ em ρ , cujos coeficientes são determinados pela fórmula de recursão $C_{(j+1)} = \left\{ \frac{2(j+l+1)-\rho_0}{(j+1)(j+2l+2)} \right\} C_j$. Essa solução define o **número quântico principal** n , que por sua vez determina os níveis de energia do átomo¹⁷,

$$E_n = - \left[\frac{\mu}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \right] \frac{1}{n^2}, \quad (5.23)$$

com $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$. Como temos três coordenadas espaciais, as funções de onda para o átomo de hidrogênio são caracterizadas (ou indexadas) por três números quânticos (n, l e m), isto é :

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = \mathcal{R}_{n,l}(r) \mathcal{Y}_l^m(\theta, \phi), \quad (5.24)$$

16

$$\begin{aligned} l &= 0, & m &= 0 \\ l &= 1, & m &= -1, 0, 1 \\ l &= 2, & m &= -2, -1, 0, 1, 2 \\ l &= 3, & m &= -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3 \\ l &= 4, & m &= -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4 \\ l &= 5, & m &= -5, -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5 \end{aligned}$$

17 Essa é a famosa fórmula de Bohr - talvez o resultado mais importante para o desenvolvimento da Mecânica Quântica

que determinam o espaço vetorial das soluções.

Contudo, esse modelo do átomo de hidrogênio é bastante simplificado pois não explica a presença de várias linhas do espectro. Portanto, correções são necessárias para esse modelo. A primeira correção é considerar a existência do spin do elétron. Formalmente o spin aparece apenas na Equação de Dirac (que considera os efeitos relativísticos na equação de Schrödinger); aqui apenas assumimos que a função de onda do sistema é dada pela multiplicação da função ψ_{nlm} (correspondente aos componentes espaciais), juntamente com a função de onda correspondente ao spin, χ . É possível mostrar que o spin do elétron é $s = 1/2$. Essa "coordenada" adicional resulta no **números quânticos de spin**, $m_s \pm \frac{1}{2}$. Dessa maneira, o *Princípio de Pauli* nos diz que férmions não podem ter uma função de onda com os quatro número quânticos idênticos. Dessa forma, temos dois momentos angulares no sistema: o momento angular orbital, \hat{L} , e o momento angular de spin, \hat{S} .

Relacionado com cada momento angular existe um *momento magnético*, portanto existe um campo magnético relacionado com o movimento orbital do elétron e este sofre a influência do momento magnético relacionado ao spin. Tal interação é denominada **acoplamento spin-órbita** e está relacionada com a correção de *estrutura fina* do átomo de hidrogênio. O operador do momento angular total é $\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$, relacionado com o número quântico do acoplamento $j = l + s$. Considerando também a correção da massa, os níveis de energia dependem agora dos números quânticos n e j , conforme a seguinte expressão :

$$E_{n,j} = E_n \left[1 + \frac{Z^2 \alpha^2}{n} \left(\frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right) \right]. \quad (5.25)$$

Nessa expressão, E_n é a energia do átomo sem as correções, Eq. (5.23); Z se refere ao número atômico; e α corresponde a *constante de estrutura fina de Sommerfeld*, dada por

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} \approx \frac{1}{137}.$$

Outras correções são fornecidas no contexto da Eletrodinâmica Quântica (que estuda a interação de campos eletromagnéticos com a matéria) e também ao considerarmos efeitos nucleares, tais como o spin do núcleo. Essa última aproximação é denominada de *estrutura hiperfina* do átomo de hidrogênio. Uma ilustração das correções dos níveis de energia estão ilustradas na Figura 15.

O modelo do átomo de hidrogênio serve de base para os modelos de sistemas com apenas um elétron, (átomos alcalinos ou íons). Como já mencionamos é o sistema real mais simples com soluções exatas, porém também é o único com tais soluções. Para os demais átomos é possível apenas obter soluções aproximadas. Por exemplo, para átomo alcalinos, considera-se que o elétron no orbital mais externo se move em um potencial esfericamente simétrico. Entretanto, tal potencial difere do potencial Coulombiano, pois deve-se considerar também a repulsão entre os elétrons.

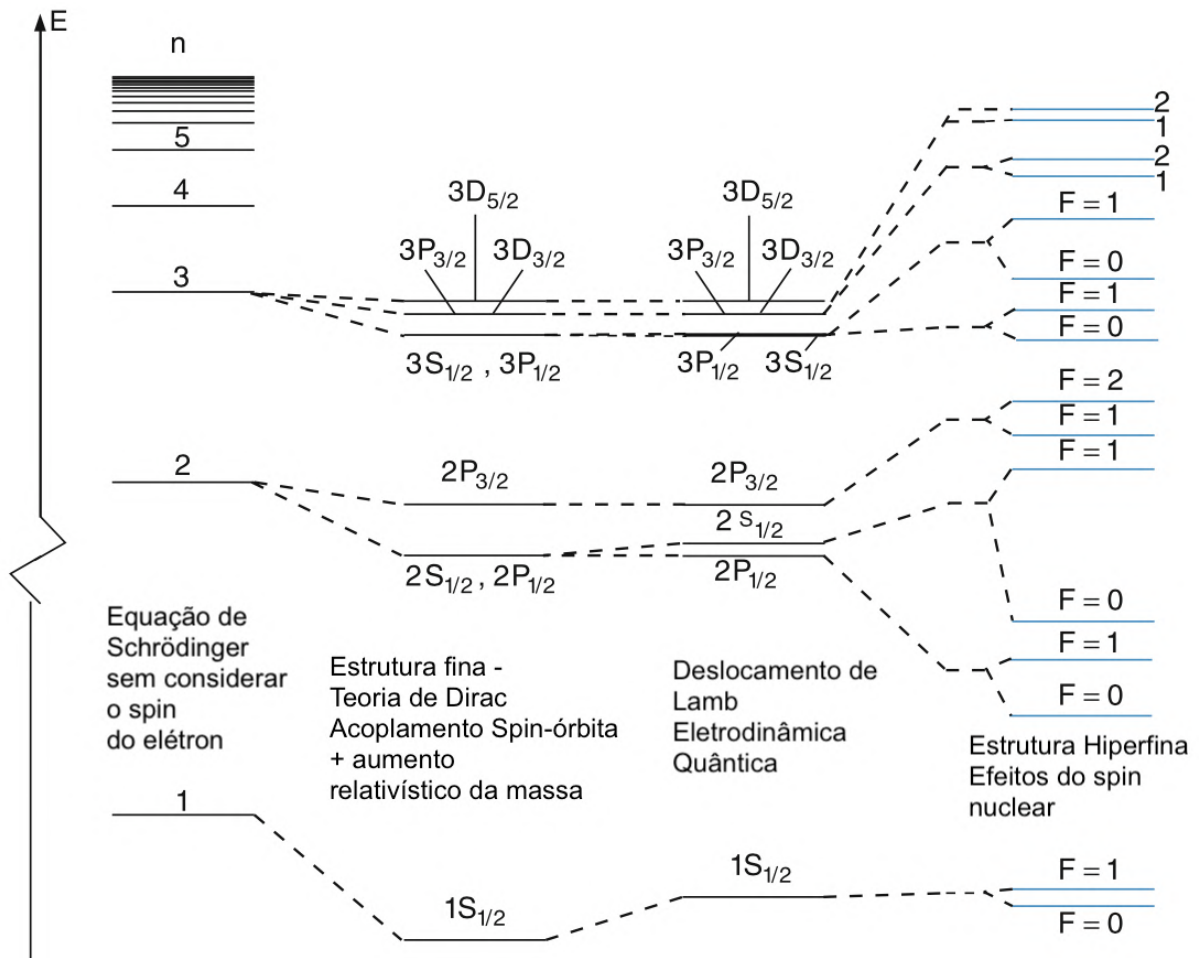


Figura 15 – As correções a partir das soluções da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio. O desdobramentos das linhas do espectro são causados por efeitos relativísticos, interações entre campos magnéticos internos, interação com campos eletromagnéticos externos, e interação com o spin do núcleo. Adaptado de (DEMTRÖDER, 2006).

5.1.4.1 Sistemas multi-eletrônicos

Para átomos com mais de um elétron deve-se considerar as interações ou correlações entre os elétrons. Em geral, tais correlações possuem duas origens: **simetria** e **repulsão**. A correlação é de natureza puramente quântica, Correlação de Fermi, é devido ao valor do spin do elétron que o caracteriza como férmions, portanto a interação entre elétrons deve levar em consideração a anti-simetria associada à combinação linear de férmions. A repulsão entre elétrons relacionada com as forças elétricas é denominada de Correlação de Coulomb. Sem considerar o spin dos elétrons, o operador Hamiltoniano de um átomo com N elétrons é dada por:

$$\hat{H} = - \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2}_{\text{Energia Cinética}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}}_{\text{Potencial atrativo}} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_i \sum_{i \neq k}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}}}_{\text{Potencial repulsivo}}, \quad (5.26)$$

com $r_{ik} = |\vec{r}_i - \vec{r}_k|$. Uma das primeiras aproximações é conhecida como *aproximação de campo médio*. Cada um dos N se move em um potencial Coulombiano de atração devido ao núcleo e em um potencial que é a média da repulsão causada pelos outros $(N - 1)$ elétrons. Ou seja, não consideramos as repulsões individuais, mas uma média delas que é dada por um potencial efetivo. Novamente o problema se reduz ao problema de um elétron, contudo a dependência radial desse potencial efetivo é diferente do potencial de Coulomb. Para um elétron o potencial efetivo pode ser escrito da forma:

$$V_{eff}(r_i) = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Z}{r_i} - \sum_{i \neq k} \int \frac{1}{r_{ik}} |\psi_k(\vec{r}_k)|^2 \right], \quad (5.27)$$

em que o primeiro termo corresponde a interação atrativa devida à carga nuclear eZ ; o segundo termo corresponde a interação de repulsão com as cargas eletrônicas.

Um dos métodos mais conhecidos é o de **Hartree-Fock**, baseado na aproximação que considera que os elétrons são independentes (ou aproximação de campo médio). O método de Hartree-Fock consiste de maneira simplificada em supor uma solução do tipo,

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \phi_1(\vec{r}_1)\phi_2(\vec{r}_2) \cdots \phi_N(\vec{r}_N). \quad (5.28)$$

Ou seja, a solução da função de onda do sistema é multiplicação entre as soluções das funções de onda para os elétrons individuais. Ou seja, considera-se que as funções de onda dos elétrons são independentes. Contudo, é preciso obedecer a condição de anti-simetria do sistema, pois elétrons são férmions. Portanto, é necessário substituir a solução anterior pelo *determinante de Slater* que considera tal condição:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (5.29)$$

A partir dessa combinação linear de funções, deve-se escolher um conjunto inicial de funções (orbitais), a partir do qual são realizados os procedimentos numéricos utilizados para determinar a energia do estado fundamental. É importante enfatizar que com esse modelo de elétrons independentes, as interações entre elétrons são negligenciadas.

Os efeitos de correlações entre os elétrons são essenciais para se descrever resultados experimentais. Portanto, diversos extensões do método de Hartree-Fock foram desenvolvidos, que são os denominados métodos **pós-Hartree-Fock**. Alguns exemplos (manteremos o nome original em inglês para evitar traduções literais que talvez não mantenham o significado original) são: Configurational Interaction (CI), Møller-Plesset Perturbation Theory, Coupled Cluster Theory (CC), Quadratic COnfiguration Theory (QCI), Complete Active Space Self-Consistent Field Calculation (CASSCF), Feller-Peterson-Dixon approach, e Density Functional Theory (DFT).

5.1.4.2 Sistemas multi-atômicos

Para um sistema composto mais de um átomo, devemos considerar todas as interações dos tipos elétron-elétron, núcleo-núcleo, e elétron-núcleo. Dessa forma, o respectivo operador Hamiltoniano da equação de Schrödinger é dado de maneira geral por:

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{\alpha=1} \frac{\hbar^2}{2m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_{i=1} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2}_{\text{Termos da Energia Cinética}} \quad (5.30)$$

$$- \underbrace{\sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ik}} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}}}_{\text{Termos de energia potencial}}. \quad (5.31)$$

O índice α corresponde aos núcleos e índice i corresponde aos elétrons. Contudo, os núcleos possuem uma massa muito maior do que a massa do elétron ($\sim 10^3 - 10^5$ vezes maior), e também se movem muito mais lentamente comparados com os elétrons. Como o tempo de resposta dos elétrons é da ordem de femtosegundos, podemos assumir que eles se ajustam quase instantaneamente as mudanças de posição núcleo. Dessa forma, podemos pensar que o movimento dos núcleos estão associados com os movimentos de rotação e vibração, então os elétrons correspondem as transições eletrônicas. Considerar o movimento independente entre núcleo e elétrons é conhecido como **aproximação de Born-Oppenheimer**. Consideramos que a comportamento dos N núcleos é representado por uma função de onda ψ_{nucl} e que o comportamento dos n elétrons é representado por ψ_{el} . Considerando que essas funções de onda são independentes, é possível assumir que a função de onda total do sistema é dada por

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n, R_1, R_2, \dots, R_N) = \psi_{el} \psi_{nucl}. \quad (5.32)$$

Dessa maneira teremos uma equação de Schrödinger para os elétrons $\hat{H}_{el} \psi_{el} = E_{el} \psi_{el}$, cujos métodos de resolução são os mencionados anteriormente (Hartree-Fock e pós-Hartree-Fock); e uma equação para os núcleos $\hat{H}_{nucl} \psi_{nucl} = E_{nucl} \psi_{nucl}$.

No contexto da equação de Schrödinger da parte nuclear, os modelos didáticos do oscilador harmônico e do rotor rígido mostram sua significância, pois é a partir deles que inicia o estudo de vibrações e rotações. Entretanto, considerações mais realista devem ser feitas. Por exemplo, no lugar do potencial harmônico é possível considerar o *potencial de Morse* ou o *potencial de Lennar-Jones*. Enquanto o rotor rígido considera que rotações e vibrações são independentes, o rotor *não-rígido* considera que tais movimentos são acoplados. Além disso, uma ferramenta matemática útil é a Teoria de Grupo, a partir da qual é possível se basear nas simetrias de moléculas e sólidos para estudar seus modos de vibração e rotação.

A presença de diversos graus de liberdade, relacionados com as energias de rotação e vibração, são importantes pois tais energia se sobrepõem com as energias das transições eletrônicas. Podemos pensar que o papel dela é desdobrar as linhas de energia associadas a um

estado de energia (papel análogo ao realizado pelos acoplamentos spin-órbita no átomo de um elétron). Conforme, explicado por (ENGEL, 2012), uma transição eletrônica em um átomo fornece um pico de intensidade único e distinto; transições eletrônicas em moléculas diatômicas já se sobrepõem com algumas energias de transição dos modos de rotação e vibração, estas se apresentam com diversos picos individuais; por fim em moléculas poliatômicas, os modos de vibração e rotação são inúmeros. As energias se sobrepõem de tal maneira que não apresentam mais picos individuais e sim uma banda quase contínua de frequências.



Figura 16 – Transições eletrônicas. Adaptado de (ENGEL, 2012)

Encerramos essa nossa visão geral dos modelos físico-matemáticos enfatizando que modelos matemáticos são como mapas. Mapas representam algumas características de um local, não são o local em si. Alguns mapas possuem mais detalhes do que outros, contudo é inviável construir um mapa que contenha todas as informações sobre um local. Modelos matemáticos tentam reproduzir algumas características principais do sistema que descrevem e é claro deve ser factíveis de serem de algum modo resolvidos. Devido à complexidade e a diversidade da estrutura da matéria não é possível nem mesmo resumir todos os modelos que explicam os mecanismos das cores no tempo de desenvolvimento de um trabalho de conclusão de curso.

5.2 A QUÍMICA DAS CORES NA NATUREZA

5.2.1 As Cores em Sistemas Atômicos

É comum quando se está cozinhando um alimento e, acidentalmente, ao temperá-lo derruba-se umas pitadas de sal na chama ela se torna amarela por alguns segundos. É comum também observar relâmpagos clareando o céu em noites de tempestades. Mas qual é a relação entre estes dois fenômenos? Esta seção foi escrita com a intenção de entender estes fenômenos e associá-los em uma compreensão da excitação eletrônica.

5.2.1.1 Chamas e Relâmpagos

Uma das grandes áreas da química é a *química analítica*, na qual a utilização de cores é importante em diversos métodos de análises, de identificação ou de quantificação de espécies ou elementos químicos. Os métodos utilizados na identificação de elementos em química analítica podem ser classificados como clássicos ou instrumentais. Dentre os métodos clássicos destaca-se pela simplicidade o *Ensaio na Chama*, um procedimento utilizado na identificação de alguns elementos metálicos em forma de cloretos que emitem cor visível na presença de uma chama (Figura 17) (BARBOSA, 2014). A técnica consiste em empregar um fio delgado de platina (Pt) (ou uma liga de níquel-cromo (Ni-Cr)) de cerca de 5 cm de comprimento, fixado na extremidade de um bastão de vidro ou em uma alça metálica. O fio de platina deve ser submerso em HCl concentrado, para que seja limpo, e deve ser levado a chama logo em seguida. Se considera que o fio esteja limpo, quando não mais transmitir cor a chama. Quando o fio estiver limpo, basta mergulhá-lo em HCl e tocar a substância a ser analisada, de modo que a substância possa aderir ao fio em uma quantidade suficiente para efetuar a análise. A substância a ser analisada será transformada, então, em metais e cloretos voláteis (ROSA; GAUTO; GONÇALVES, 2013)

De acordo com (BARBOSA, 2014) quando átomos em seu estado fundamental são submetidos ao calor de uma chama, os elétrons de sua camada de valência são excitados e eles saltam de um nível energético interno para um mais externo. Como um átomo com elétron excitado é menos estável do que quando o elétron está no estado fundamental, o elétron tende a retornar ao seu nível energético inicial, liberando a energia recebida pela chama em forma de ondas eletromagnéticas, cujo comprimento de onda pode estar na faixa do visível. Dessa forma, segundo a explicação de (BARBOSA, 2014) o teste analítico com ensaio de chamas só é possível por que cada um dos elementos químicos tem níveis eletrônicos com energias quantizadas e diferentes na faixa do visível.

De forma mais completa (DIAS *et al.*, 2016) explica que a emissão de radiação em um comprimento de onda específico por um metal é o resultado final de uma sequência de eventos ocorridos na região eletrônica (lugar onde ficam os elétrons em um átomo) desse material. E descreve essa sequência em uma série de três eventos:

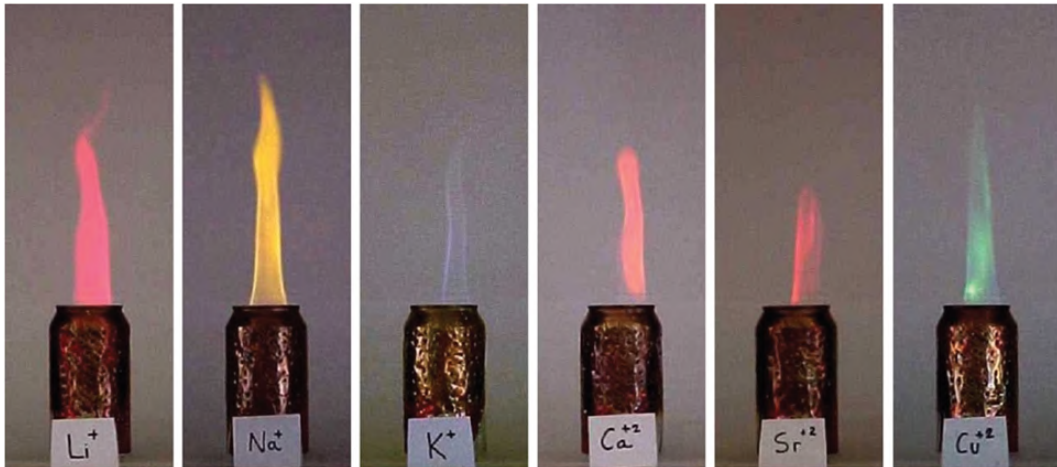


Figura 17 – Cores de chamas de pré-mistura produzidas por diferentes cátions, usando etanol como combustível. Adaptado de (GRACETTO; HIOKA; FILHO, 2006)

- I. Primeiro, é necessário que a interação entre o metal e a radiação eletromagnética aconteça quando o metal estiver na forma atômica. A forma atômica pode ser entendida como se o metal estivesse na forma gasosa, onde cada átomo metálico estaria isolado contendo a configuração eletrônica em um estado fundamental de energia;
- II. Estando na forma atômica fundamental o metal recebe energia na forma de radiação, suficiente para que alguns elétrons de sua estrutura passem para níveis superiores de energia. Denominamos estes elétrons como excitados, ou seja, em um estado superior de energia em relação ao seu estado fundamental;
- III. O estado excitado dos elétrons não é energeticamente estável, durando apenas alguns nanossegundos e tende a desaparecer com a liberação da energia excedente do elétron na forma de radiação eletromagnética em comprimentos de onda específicos, característicos de cada metal;

Assim, da forma como foi explicado por (DIAS *et al.*, 2016), no teste analítico de ensaio de chamas a chama é uma fonte de radiação que fornece energia capaz de excitar os elétrons dos átomos metálicos. Uma representação esquemática deste fenômeno é representado na Figura 18.

Outro fenômeno bastante comum no cotidiano são as tempestades que ocorrem mais frequentemente no verão onde se é possível ouvir vários trovões e observar vários relâmpagos. No entanto, algo que não é tão comum, é relacionar a chama do fogão se tornando amarela e as razões do raio ser branco azulado. O relâmpago é uma descarga elétrica, ou seja, uma redistribuição rápida da carga elétrica dentro de nuvens de trovoadas ou entre uma nuvem e seus arredores (Figura 19) (BAKER, 2015). O raio nada mais é do que um fluxo de plasma totalmente ionizado com vários centímetros de diâmetro e, como em qualquer gás, a temperatura no

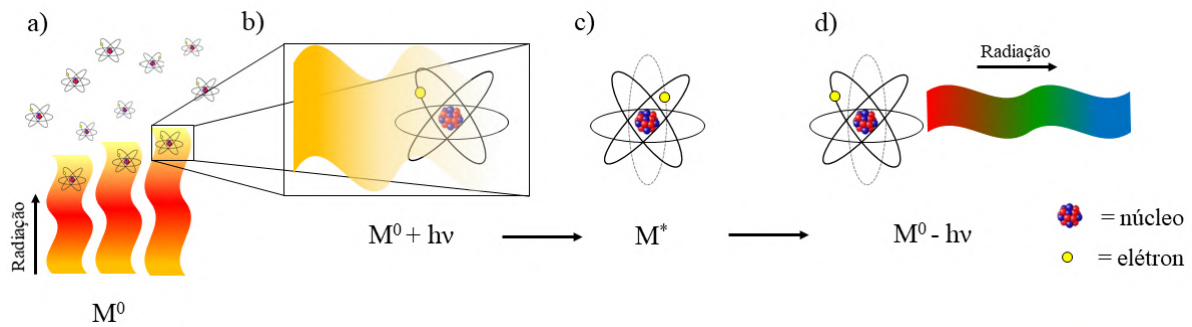


Figura 18 – Esquema representativo do fenômeno de excitação eletrônica de um átomo onde M representa um átomo de metal genérico e os sobrescritos 0 e * representam, respectivamente, o átomo metálico em seu estado fundamental e excitado de energia. Descrição: (a) uma fonte de radiação encontra o átomo metálico (b) a radiação tem energia compatível com o átomo, então, (c) excita o elétron em sua camada de valência a um estado superior e instável de energia e, após alguns nanossegundos (d) o elétron retorna ao seu estado fundamental liberando energia em um comprimento de onda visível. Fonte: autor.

plasma é determinada pelas energias médias das partículas do plasma (neutras e carregadas) e seus graus relevantes de liberdade (translacional, rotacional, vibracional e relacionados à excitação eletrônica). O plasma quimicamente ativo é um sistema multicomponente altamente reativo devido às grandes concentrações de partículas carregadas (elétrons, íons negativos e positivos), átomos e moléculas excitados (excitação eletrônica e vibracional), átomos e radicais ativos e fótons UV (FRIDMAN, 2008).

Cada componente do plasma quimicamente ativo desempenha seu próprio papel específico na cinética químico-plasma. Os elétrons, por exemplo, geralmente são os primeiros a receber a energia de um campo elétrico e depois distribuí-la entre outros componentes do plasma. Os elétrons recebem energia do campo elétrico durante seu caminho livre médio e, durante a colisão com uma partícula pesada, perdem apenas uma pequena porção dessa energia (porque os elétrons são muito mais leves que as partículas pesadas). Posteriormente, colisões de elétrons com partículas pesadas (aquecimento Joule) podem equilibrar suas temperaturas, geralmente, em torno de 20.000 K aquecendo os gases na atmosfera que se expandem originando ondas de choque que produzem o som que é chamado popularmente de trovão. A altíssima temperatura que alcança o relâmpago gera vários elementos químicos excitados que são recombinados e emitem fótons para estabilizar suas ligações ou até mesmo a camada eletrônica no caso de átomos excitados (Figura) (FRIDMAN, 2008) (BAKER, 2015). Os fótons emitidos neste processo têm energias variadas, que vão desde raios X até ondas de rádio AM. Inclusive, é comum ouvir ruídos e chiados ao sintonizarmos um rádio AM em dia de tempestade e isso ocorre justamente pela interferência causada pelas ondas de rádio emitidas pelos equipamentos e as emitidas pelo raio (SABA, 2001).

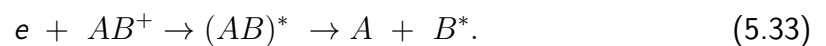
Como vimos nos parágrafos anteriores um relâmpago descarrega uma quantidade imensa



Figura 19 – Fotografias de relâmpagos disparados em Camp Blanding, Flórida: (a) uma visão distante de uma descarga na pista de teste; (b) um ataque iniciado pelo lançador subterrâneo no centro de uma grade metálica enterrada de $70 \times 70 \text{ m}^2$; (c) uma descarga ao sistema de potência de teste iniciado a partir do lançador da torre. Adaptado de (RAKOV, 2008)

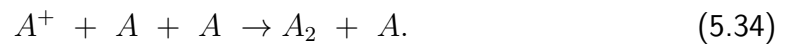
de energia na atmosfera. Essa avalanche de elétrons acelerados pelo campo elétrico, gerado entre as nuvens e o solo, reage com os gases da atmosfera de diferentes maneiras gerando íons positivos e íons negativos, além de elétrons e fótons com várias frequências de energia diferentes. A descrição do mecanismo das reações químicas no plasma são bastante complicadas, visto que, a energia descarregada no sistema é muito grande podendo proporcionar condições instantâneas extremas. O mecanismo de recombinação de elétrons-íons positivos que melhor corresponde as energias em uma descarga elétrica de tamanha energia, foi descrita por (FRIDMAN, 2008), e está disposto em três etapas onde A e B representam átomos e "e" representa um elétron:

- I. O mecanismo mais rápido de neutralização de elétrons em gases moleculares ou na presença de íons moleculares é a recombinação dissociativa de elétrons-íons:



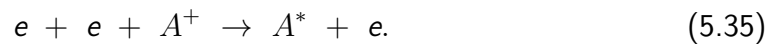
O excesso de energia, neste caso, está entrando na energia cinética de um elétron livre,

que participa do ato de recombinação como "um terceiro componente".



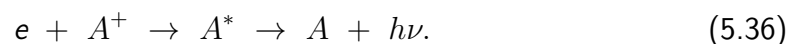
A energia de recombinação nesses processos entra na dissociação do íon da molécula intermediária e na excitação dos produtos de dissociação. Esses processos são comuns para gases moleculares, mas também podem ser importantes em gases atômicos devido à formação de íons moleculares nos processos de conversão de íons;

- II. Em gases atômicos (ausência de íons moleculares) a neutralização de elétrons-íons é devida a uma recombinação de elétrons-íons com três componentes:



O excesso de energia, neste caso, está entrando na energia cinética de um elétron livre, que participa do ato de recombinação como "um terceiro componente". Lembrando que partículas pesadas (íons e neutros) são incapazes de acumular energia de recombinação de elétrons rapidamente suficiente em sua energia cinética e, portanto, são ineficazes como parceiro do terceiro corpo;

- III. Finalmente, a energia de recombinação pode ser convertida em radiação (Figura 20(c)) no processo de recombinação radiativa de elétron-íon:



A energia ($h\nu$) liberada na Equação 5.36, está relacionada a cor branco-azulada observada nos relâmpagos.

De forma semelhante, e pelo mesmo autor (FRIDMAN, 2008), foi descrito a recombinação elétron-íon negativo. A fixação dissociativa de elétrons a moléculas como mecanismo principal de formação de íons negativos em gases moleculares eletronegativos. A fixação dissociativa é eficaz quando os produtos da interação têm afinidades elétricas positivas:



O estado excitado do intermediário $(AB^-)^*$ formado é instável e decai, levando à reação reversa $(AB + e)$ ou à dissociação $(A + B^-)$. Um elétron é capturado durante a reação. Esse elétron é capturado em uma reação que requer uma energia eletrônica bastante definida.

As colisões de elétrons com duas partículas pesadas também podem resultar na formação de íons negativos:



A ligação de elétrons de três corpos pode ser um canal principal para perdas de elétrons quando as energias de elétrons não são altas o suficiente para a ligação dissociativa e quando a pressão é elevada (geralmente mais de 0,1 atm) e os processos cinéticos de terceira ordem são preferíveis. Em contraste com a ligação dissociativa, o processo de três corpos é exotérmico e seu coeficiente de velocidade não depende fortemente da temperatura do elétron:



As tabelas na Figura 20 mostram as principais reações elétron-íons na atmosfera, bem como as reações de recombinação entre íons. Acrescenta-se também o trabalho de (SOULA, 2009) que publicaram uma imagem (Figura 21) obtida no site da NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) onde se é possível observar a densidade de relâmpagos por quilometro quadrado por ano em todo planeta registrados entre o ano de 1995 e 2000.

Além dos relâmpagos há mais cores no céu que nos chamam a atenção, como as cores observadas no céu do céu durante o dia: a cor branca das nuvens; a coloração do nascer e se pôr do sol. Mas essa discussão deverá ser realizada na próxima seção do trabalho, com a intenção de estudar a estrutura das moléculas que são sistemas estruturas da matéria compostos por vários átomos, sendo assim, mais complexos que estes.

5.2.2 As Cores em sistemas moleculares

Por que o céu é azul? Nem todas as cores da natureza são consequência de excitações eletrônicas ou descargas elétricas. É curioso pensar que, embora o céu seja composto por moléculas que são sistemas mais complexos que a dos gases descritos na seção anterior, a coloração deste sistema (céu) possa ser descrita por um mecanismo mais simples. Nesta seção poderá se entender que o mecanismo que confere as cores mais comuns do céu, pode ser explicado de forma simples.

5.2.2.1 As cores no céu

O primeiro a apresentar uma explicação científica para a cor do céu foi o físico inglês, John Tyndall (1820 – 1893), em 1859. A partir de experimentos simples ele descobriu que quando um feixe de luz passa através de um fluido claro contendo pequenas partículas em suspensão, os comprimentos de onda da cor azul eram espalhados mais fortemente do que os

a) Coeficientes de taxa de recombinação de elétrons-íons (k_r^{ei}) à temperatura ambiente do gás $T_0 = 300$ K e temperatura do elétron $T_e = 300$ K e $T_e = 1$ eV

Processo de recombinação	$k_r^{ei}, \text{cm}^3/\text{s}$ $T_e = 300$ K	$k_r^{ei}, \text{cm}^3/\text{s}$ $T_e = 1$ eV	Processo de recombinação	$k_r^{ei}, \text{cm}^3/\text{s}$ $T_e = 300$ K	$k_r^{ei}, \text{cm}^3/\text{s}$ $T_e = 1$ eV
$e + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N} + \text{N}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$e + \text{NO}^+ \rightarrow \text{N} + \text{O}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$
$e + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O} + \text{O}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$e + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{H} + \text{H}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-9}$
$e + \text{H}_3^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$e + \text{CO}^+ \rightarrow \text{C} + \text{O}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-8}$
$e + \text{CO}_2^+ \rightarrow \text{CO} + \text{O}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$e + \text{He}_2^+ \rightarrow \text{He} + \text{He}$	10^{-8}	$2 \cdot 10^{-9}$
$e + \text{Ne}_2^+ \rightarrow \text{Ne} + \text{Ne}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$e + \text{Ar}_2^+ \rightarrow \text{Ar} + \text{Ar}$	$7 \cdot 10^{-7}$	10^{-7}
$e + \text{Kr}_2^+ \rightarrow \text{Kr} + \text{Kr}$	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-7}$	$e + \text{Xe}_2^+ \rightarrow \text{Xe} + \text{Xe}$	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-7}$
$e + \text{N}_4^+ \rightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$e + \text{O}_4^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$
$e + \text{O}_4^+ \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}_2$	$7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$e + \text{H}_2\text{O}^+ \rightarrow 2\text{H} + \text{O}$	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-7}$
$e + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}$	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-7}$	$e + (\text{NO})_2^+ \rightarrow 2\text{NO}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$
$e + \text{HCO}^+ \rightarrow \text{CO} + \text{H}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$e + \text{SiF}_3^+ \rightarrow \text{SiF}_2 + \text{F}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-8}$
$e + \text{SiF}_2^+ \rightarrow \text{SiF} + \text{F}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$e + \text{SiF}^+ \rightarrow \text{Si} + \text{F}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-8}$
$e + \text{CF}_3^+ \rightarrow \text{CF}_2 + \text{F}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$e + \text{CF}_2^+ \rightarrow \text{CF} + \text{F}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-10}$
$e + \text{CF}^+ \rightarrow \text{C} + \text{F}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-10}$	$e + \text{CO}^+ \rightarrow \text{C} + \text{O}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-10}$

b) Coeficientes de taxa de recombinação íon-íon em colisões binárias em temperatura ambiente.

Processo de recombinação	energia	Coeficiente de taxa cm^3/s	Processo de recombinação	energia	Coeficiente de taxa cm^3/s
	$I - \text{EA}, \text{eV}$			$I - \text{EA}, \text{eV}$	
$\text{H}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H} + \text{H}$	12.8	$3.9 \cdot 10^{-7}$	$\text{SF}_6^- + \text{SF}_3^+ \rightarrow \text{SF}_6 + \text{SF}_5$	15.2	$4 \cdot 10^{-8}$
$\text{O}^- + \text{O}^+ \rightarrow \text{O} + \text{O}$	12.1	$2.7 \cdot 10^{-7}$	$\text{NO}_2^- + \text{NO}^+ \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}$	5.7	$3 \cdot 10^{-7}$
$\text{O}^- + \text{N}^+ \rightarrow \text{O} + \text{N}$	13.1	$2.6 \cdot 10^{-7}$	$\text{O}_2^- + \text{O}^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	13.2	$2 \cdot 10^{-7}$
$\text{O}^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$	11.6	10^{-7}	$\text{O}_2^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	11.6	$4.2 \cdot 10^{-7}$
$\text{O}^- + \text{NO}^+ \rightarrow \text{O} + \text{NO}$	7.8	$4.9 \cdot 10^{-7}$	$\text{O}_2^- + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$	15.1	$1.6 \cdot 10^{-7}$
$\text{F}^- + \text{Si}^+ \rightarrow \text{F} + \text{Si}$	-	$4 \cdot 10^{-8}$	$\text{F}^- + \text{SiF}^+ \rightarrow \text{F} + \text{SiF}$	-	$4 \cdot 10^{-8}$
$\text{F}^- + \text{SiF}_2^+ \rightarrow \text{F} + \text{F} + \text{SiF}$	-	$4 \cdot 10^{-8}$	$\text{F}^- + \text{SiF}_2^+ \rightarrow \text{F} + \text{F} + \text{SiF}_2$	-	$4 \cdot 10^{-8}$
$\text{F}^- + \text{CF}_3^+ \rightarrow \text{F} + \text{F} + \text{CF}_2$	-	$4 \cdot 10^{-8}$	$\text{F}^- + \text{CF}_2^+ \rightarrow \text{F} + \text{CF}_2$	-	$4 \cdot 10^{-8}$
$\text{F}^- + \text{CF}^+ \rightarrow \text{F} + \text{F} + \text{C}$	-	$4 \cdot 10^{-8}$	$\text{F}^- + \text{CO}^+ \rightarrow \text{F} + \text{CO}$	-	$4 \cdot 10^{-8}$
$\text{F}^- + \text{O}^+ \rightarrow \text{F} + \text{O}$	-	$4 \cdot 10^{-8}$	$\text{F}^- + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{F} + \text{O}_2$	-	$3 \cdot 10^{-7}$
$\text{F}^- + \text{NF}_3^+ \rightarrow \text{F} + \text{NF}_3$	-	10^{-7}	$\text{F}^- + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{F} + \text{N}_2$	-	10^{-8}
$\text{F}^- + \text{F}^+ \rightarrow \text{F} + \text{F}$	-	$3 \cdot 10^{-8}$	$\text{F}^- + \text{F}_2^+ \rightarrow \text{F} + \text{F}_2$	-	$4 \cdot 10^{-8}$

c) Fotoionização

Átomos ou moléculas	Comp. de onda $\lambda, \text{\AA}$	área cm^2	Átomos ou moléculas	Comp. de onda $\lambda, \text{\AA}$	área cm^2
Ar	787	$3.5 \cdot 10^{-17}$	Ne	575	$0.4 \cdot 10^{-17}$
N_2	798	$2.6 \cdot 10^{-17}$	O	910	$0.3 \cdot 10^{-17}$
N	482	$0.9 \cdot 10^{-17}$	O_2	1020	$0.1 \cdot 10^{-17}$
He	504	$0.7 \cdot 10^{-17}$	Cs	3185	$2.2 \cdot 10^{-19}$
H_2	805	$0.7 \cdot 10^{-17}$	Na	2412	$1.2 \cdot 10^{-19}$
H	912	$0.6 \cdot 10^{-17}$	K	2860	$1.2 \cdot 10^{-20}$

Figura 20 – Reações plasm-químicas: (a) recombinações elétrons-íons; (b) recombinações íon-íon; (c) energia necessária para ionizar alguns átomos e moléculas. Adaptado de (FRIDMAN, 2008)

comprimentos de onda da cor vermelha. Anos depois em 1871, John William Strutt (1842-1919), também conhecido como 3º Barão de Rayleigh de Terling Place, completou o estudo de Tyndall mostrando que a intensidade (I) de luz espalhada é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda, se as partículas em suspensão no fluido (líquido ou gás) forem suficientemente pequenas (Equação 5.40). Esse tipo de espalhamento ficou conhecido como

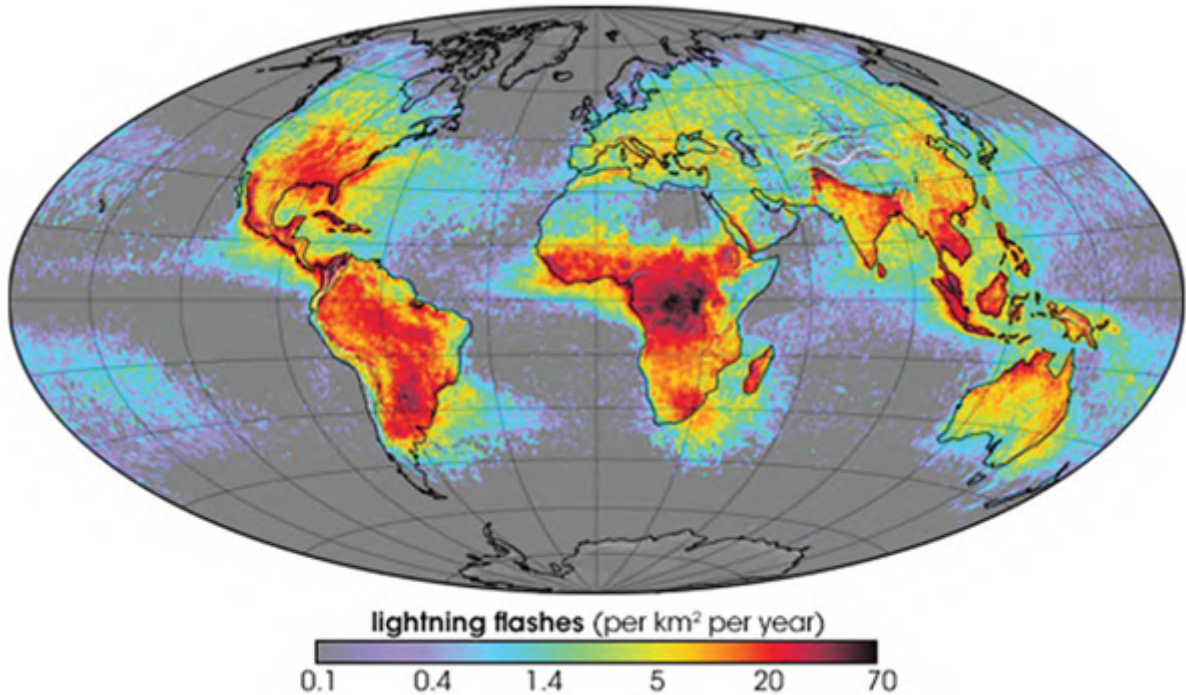


Figura 21 – Distribuição global da densidade média anual de relâmpagos ($fl\ km^{-2}$)
(SOULA, 2009)

espalhamento Rayleigh (Figura 22) (KLEBER *et al.*, 2011). Segundo a proposta de Rayleigh a luz emitida do sol, ao atingir a nossa atmosfera, seria espalhada pelas pequenas partículas que se encontram em suspensão nela. Como o espalhamento é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda da luz incidente e as várias cores do espectro visível se caracterizam por possuírem comprimentos de onda diferentes, as cores com comprimento de onda menores como o violeta e o azul, seriam mais espalhadas com mais intensidade que as cores com comprimentos de onda maiores como o vermelho e o laranja (Figura ??b) (GRIMM, 1999) (KLEBER *et al.*, 2011).

$$I = \frac{1}{\lambda^4} \quad (5.40)$$

A explicação de Tyndall e Rayleigh estava correta em atribuir a cor do céu ao espalhamento dos diferentes comprimentos de onda da luz branca pela atmosfera, mas estava errada, ao atribuir o espalhamento dos comprimentos de onda a partículas de poeira e gotículas de água suspensas na atmosfera. Por muito tempo se aceitou esta explicação para a cor azul do céu. Mas os cientistas notaram que se a causa da cor do céu fosse devido a suspensão de partículas e gotículas de água suspensas, haveria uma variação muito grande na cor do céu durante as variações climáticas do dia. Após uma chuva, por exemplo, a maior quantidade de gotículas de água na atmosfera implicaria em um céu muito mais azul do que em um dia sem chuva. O nevoeiro, comum durante as manhãs, também faria o céu mudar muito de cor de uma forma diferente da que estamos habituados a ver. Os cientistas supuseram, então, de



Figura 22 – Comparação entre os espalhamentos de Rayleigh e Mie. Adaptado de (KLEBER *et al.*, 2011)

maneira correta que as moléculas de O_2 e N_2 , presentes na composição química da atmosfera, seriam suficientes para explicar o espalhamento sofrido pela luz solar incidente. Essa questão só foi entendida matematicamente, em 1911, quando Albert Einstein deduziu, detalhadamente, a equação que nos dá o espalhamento da luz produzido por moléculas. Logo se verificou que essa expressão estava de acordo com os resultados experimentais e o assunto passou a ser considerado bem entendido (Pye, J. David (Queen Mary, 2001).

Não é somente o espalhamento Rayleigh o responsável pelas cores no céu. Para que ocorra o espalhamento Rayleigh é necessário que o comprimento de onda incidente sobre a partícula seja dez vezes maior que a partícula (imagem da onda no ponto). Mas existem, em suspensão na atmosfera, partículas maiores que excedem esse limite. Quando a luz de um comprimento de onda é espalhada por uma partícula maior que o seu comprimento, ocorre um tipo de espalhamento conhecido como espalhamento Mie que produz uma configuração de espalhamento onde a maior intensidade da radiação espalhada é na mesma direção da radiação incidente e, o espalhamento será tão mais intenso e tão mais definido quanto maior for o tamanho da partícula espalhadora. Como na composição química da atmosfera existem moléculas de O_2 , N_2 , gotículas de água, partículas de poeira além de outros componentes suspensos e dissolvidos, as cores do céu são explicadas por uma combinação de todos os espalhamentos (Figura 23) conforme será descrito com mais detalhes no próximo parágrafo (GUNTHER, 2012) (KLEBER *et al.*, 2011).

Quando as condições climáticas são favoráveis o céu durante o amanhecer fica com um tom vermelho-rosado e até mesmo o Sol tem com uma coloração amarelo avermelhado. As horas passam e o céu se torna azul e o sol se torna amarelo. Quando está no meio do dia o céu tem uma cor azul brilhante e o sol representa brilhar na cor branca. Novamente, no final

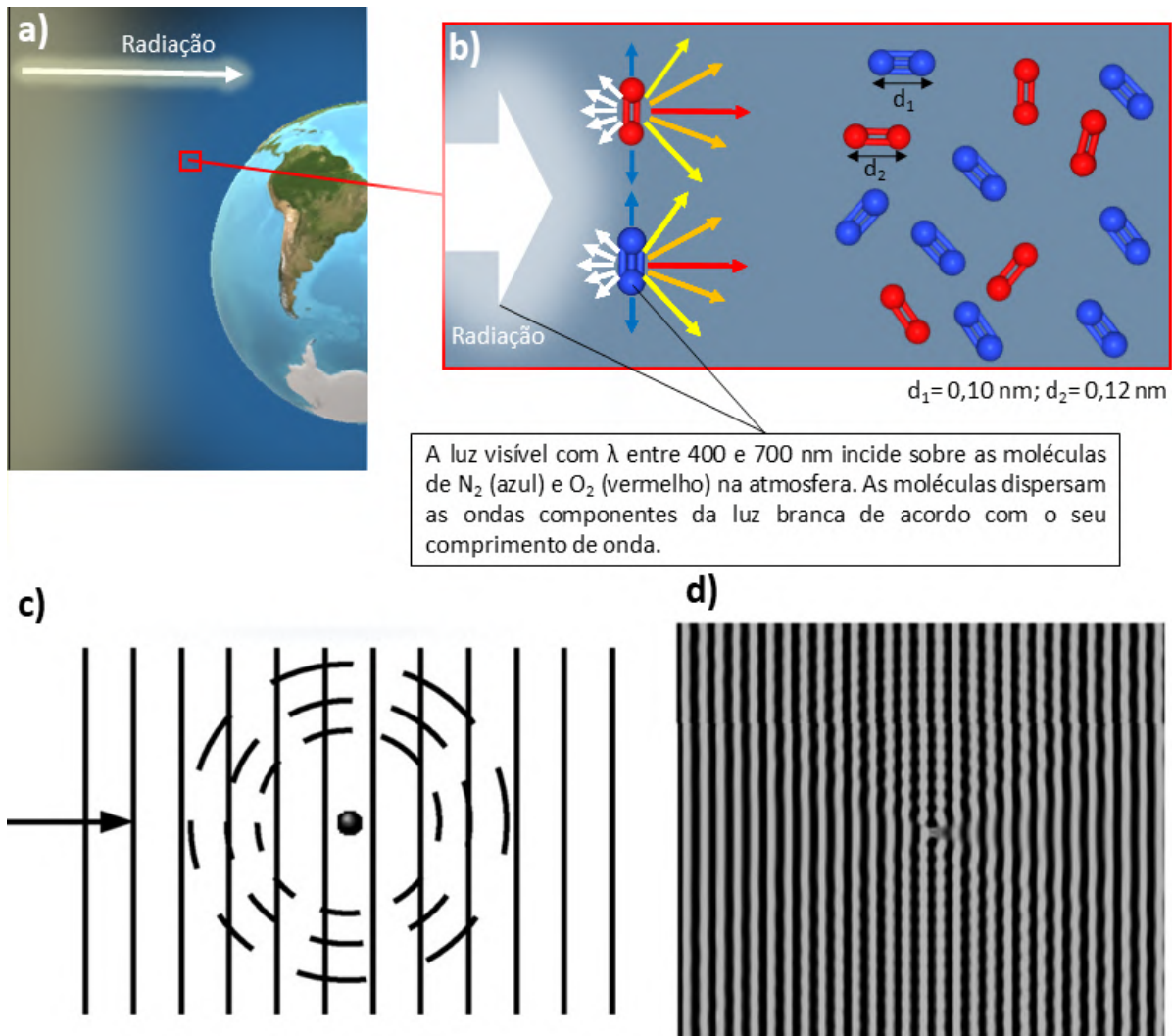


Figura 23 – Representação do espalhamento da luz visível pelas principais moléculas que compõe a atmosfera da terra: (a) visão geral e (b) visão aproximada. Esquema de uma onda espalhada por um objeto com diâmetro muito menor que o comprimento da onda (c) em desenho simples e (d) simulação computacional. Adaptado de (GUNTHER, 2012)

da tarde durante o pôr do sol o céu e o sol se tornam vermelho, porém, desta vez o vermelho é mais intenso e os tons rosados e amarelo diminuem. Como discutido nos parágrafos anteriores a coloração do céu está relacionado com uma interação entre a radiação eletromagnética emitida pelo sol e a composição química da atmosfera, dessa forma, é fácil notar que a mudança mais importante entre esses horários do dia é o ângulo da posição do sol em relação a um observador fixo na superfície do planeta (Figura 24). Durante o amanhecer e ao entardecer a luz solar está atravessando uma quantidade muito maior de atmosfera do que durante o meio do dia, logo, uma quantidade maior de radiação visível no comprimento de onda do azul são dispersadas, assim, a radiação visível que melhor atravessa a atmosfera são as de coloração vermelho, laranja e amarelo, respectivamente. Como o formato da atmosfera é aproximadamente esférico como a do planeta, ainda é possível observar um céu azul depois da coloração vermelha, pois a luz

que chega no ponto mais alto da atmosfera em relação ao observador, não atravessou toda a atmosfera, assim como a luz rasante. No entardecer a cor vermelha é mais intensa devido as partículas jogadas na atmosfera pela natureza e a poluição humana que acrescentam uma dispersão ainda maior nas cores com comprimento de onda menor. Uma explicação parecida se aplica a coloração do céu e do sol ao meio dia, como a distância que a luz branca do Sol tem para se dispersar pela atmosfera é menor ela se dispersa menos, logo, todas as cores que compõe a luz branca chegam ao observador em uma intensidade significativa atribuindo a coloração branca ao Sol¹⁸. (KLEBER *et al.*, 2011)

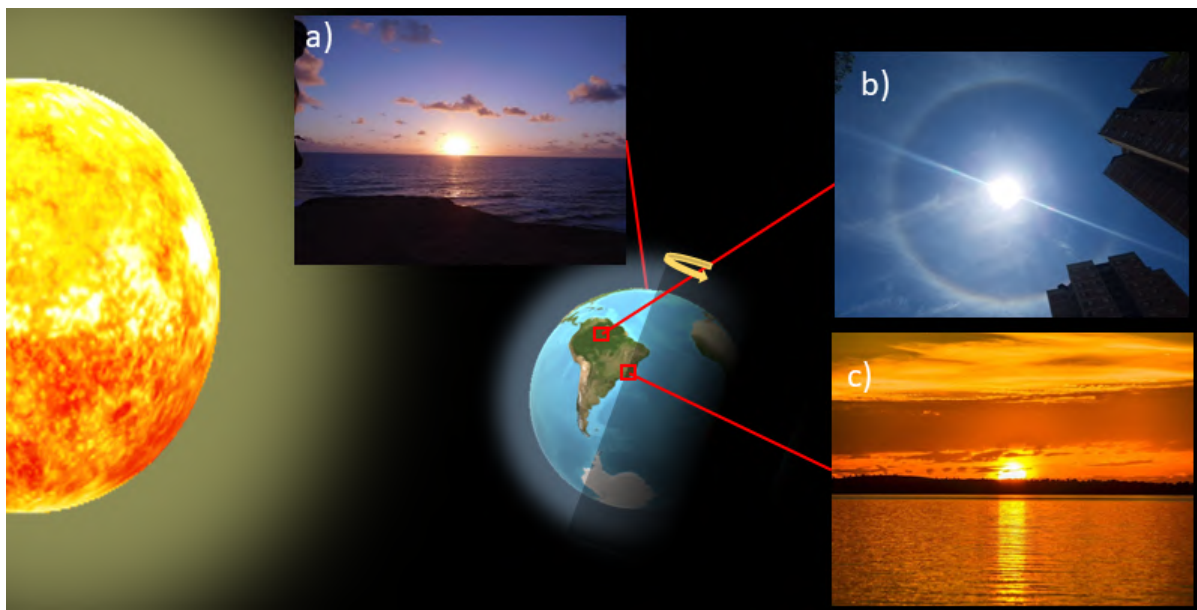


Figura 24 – Representação das cores no céu durante: (a) o amanhecer; (b) o meio; e (c) ao entardecer. Fotografias adaptadas de (AZEVEDO, 2019), (SILVA, 2019) e (LAGO; IGOR, 2019), respectivamente.

Sendo as nuvens compostas por gotículas de água por que elas são brancas e não azuis? Para compreendermos a coloração das nuvens é importante lembrarmos que as gotículas que as compõem são muito maiores do que as responsáveis pela umidade relativa do ar. Dessa forma, quando as ondas componentes da luz visível se encontram com as gotículas de água são dispersas de forma aproximadamente igual, de tal maneira que os comprimentos de onda espalhados em todas as direções se somam novamente e conferem a nuvem a coloração branca habitual (Figura 25 (a)). A luz atravessa a nuvem translúcida da mesma forma que atravessa um vidro fosco de uma janela ou um vidro coberto pela geada. Esse mesmo mecanismo também explica a coloração das neblinas (Figura 25 (b)), porém, é possível observar que em alguns lugares ou situações as neblinas adquirem uma coloração diferente do branco. Como as neblinas geralmente com tonalidades azuis das montanhas observadas distantes (Figura 25 (c)). Isso ocorre quando aerossóis de terreno, provenientes da vegetação, reagem com o ozônio presente

¹⁸ Os autores não recomendam a ninguém olhar para o sol diretamente, pois isso é prejudicial à visão. As cores mencionadas no trabalho foram observadas por especialistas através de equipamentos especiais

na atmosfera, formando pequenas partículas com 200 nm de diâmetro e, são essas partículas que espalham a luz azul. Também acontece de incêndios ou erupção vulcânicas liberarem na atmosfera partículas finas, com 500 a 800 nm de diâmetro, o tamanho correto para espalhar a luz vermelha (Figura 25 (d - e)). E isso pode conferir a cor do céu uma coloração vermelha durante o dia e a lua uma coloração azul já que a luz vermelha foi espalhada. Durante o dia a cor vermelha tem intensidade suficiente para atravessar a atmosfera e espalhar sua coloração pelo céu. Durante a noite a intensidade da luz da lua é muito menor e atmosfera funciona como um filtro para o vermelho conferindo ao observador uma coloração azul à luz proveniente da lua (GAMOW; CLEVELAND, 1963) (PRÁS, 2002).

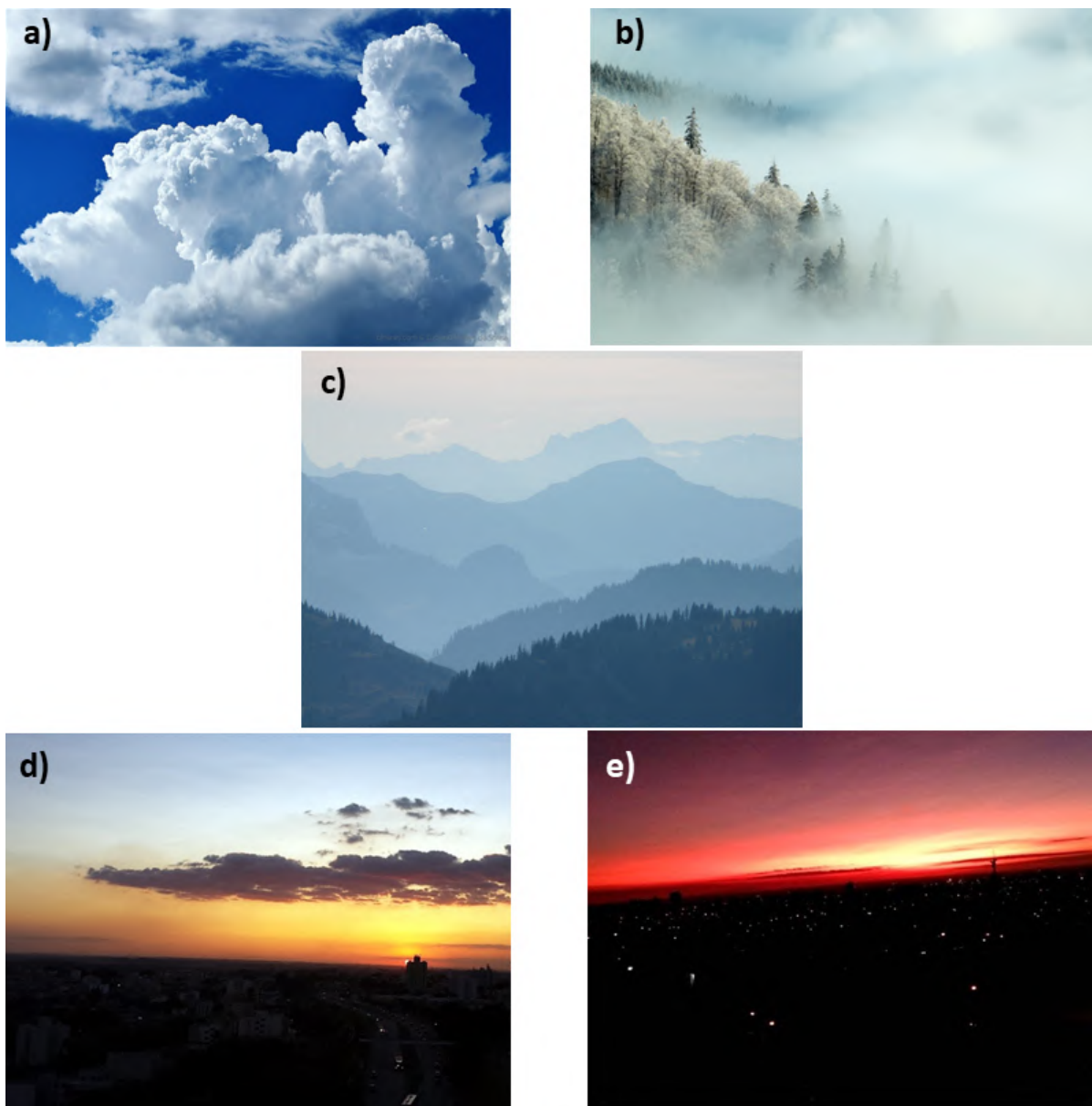


Figura 25 – Esquema de fotografias: (a) nuvens; (b) neblina; (c) montanhas distantes; e a comparação entre o entardecer comum (d) e com a colocação afetada (e) devido as cinzas do vulcão Calbuco do Chile. As fotografias foram adaptadas de (SOUSA, 2019), (PENA, 2019), (BRAXMEIER, 2019) e (TEIXEIRA, 2019), respectivamente.

O autor (GAMOW, 1980) contrário a todos os trabalhos anteriores, descreve que explicação da cor azul do céu deve-se a falta de homogeneidade das moléculas na atmosfera em certos pontos. Explica que se analisarmos volumes pequenos na atmosfera será possível observar desvios na distribuição estatística das moléculas que se agrupam habitualmente mais densamente em alguns pontos, provocando diminutas faltas de homogeneidade, chamadas de flutuações estatísticas de densidades. Então, quando os raios luminosos do Sol atravessam a atmosfera terrestre, essa falta de homogeneidade em certos pontos causa a dispersão dos raios azuis do espectro, dando ao céu a coloração azul familiar. Reforça sua explicação dizendo que se não houvesse essas flutuações o céu seria quase sempre inteiramente negro e as estrelas poderiam ser vistas durante o dia. Associa ainda a coloração do céu com a explicação da cor branca opalescente observada em líquidos que estão sendo aquecidos, instantes antes do ponto de ebulição, dizendo que esse branco opalescente é explicado pela irregularidade do movimento molecular na solução. E completa sua explicação dizendo que essas flutuações estatísticas de densidade só são observadas em escalas muito pequenas e que poderia levar bilhões de anos até que fossem observadas em grande escala.

As cores observadas no céu no qual as moléculas que compõem a atmosfera são fundamentais (como discutido nesta seção) são bastante interessantes e respondem muitas das questões que todos já se fizeram algum dia quando admiravam o céu. Porém, existe ainda outras cores que são gerados por moléculas muito maiores (como proteínas) e com mecanismos mais extensos cheio de mudanças na conformação, excitações moleculares e quebras nas ligações químicas. Uma cor comum que aborda sistemas complexos como estes é a bioluminescência, que pode ser observada em alguns animais a noite em lugares com florestas preservadas ou até mesmo no mar. A próxima seção irá abordar esse tema com a intenção de estudar a estrutura da matéria composta por moléculas maiores e por vias químicas mais complexas do que as que compõem a atmosfera do planeta.

5.2.3 As cores em sistemas biológicos

É comum em uma noite escura de verão observarmos pontos brilhantes voando na mata; parecermos ser observados por "olhos brilhantes" de besouros no quintal de casa durante a noite; e ainda, quem é mergulhador ou já assistiu um documentário sobre os animais no fundo do mar, pode descrever também outros animais que emitem luz de diversas cores. Mas como esses animais conseguem emitir luz? No desenvolvimento desta seção será possível entender o mecanismo que confere luminescência aos animais e ainda conhecer algumas descobertas recentes sobre tubarões-gato capazes de "brilhar" no fundo do mar.

5.2.3.1 Bioluminescência

O fenômeno de emissão de luz por seres vivos é conhecido como *bioluminescência*. A bioluminescência está presente em toda parte do planeta Terra, especialmente nos oceanos, em

profundidades onde a luz do Sol não penetra e não é possível que os animais e plantas realizem a fotossíntese. A emissão de luz é uma função que foi "inventada" e "reinventada" devido à diferentes razões, com diferentes composições químicas e em diferentes espécies, e talvez não tenha sido a função mais efetiva na sobrevivência inúmeras vezes no curso da evolução pelo fato de haver diferentes espécies de diferentes ancestrais que apresentam este fenômeno o que significa que o gene da bioluminescência se tornou latente no DNA de alguns animais aos quais se era comum esta característica. Por exemplo, muitos cogumelos são bioluminescentes, mas plantas não; muitos insetos emitem luz, mas não aranhas; entre os vertebrados, a bioluminescência é encontrada abundantemente em peixes, mas não em sapos, salamandras, pássaros, répteis, ou mamíferos. Os répteis, pássaros e mamíferos de hoje se comunicam por sons, odores, toques e sinais visuais (WILSON; HASTINGS, 2013)

Considera-se que o estudo moderno da bioluminescência começou quando Raphaël Dubois (1849 – 1929) em 1885, demonstrou o primeiro exemplo de produção de luminescência ao reagir dois extratos de órgãos esmagados do besouro das Índias Ocidentais (*Pyrophorus* – Figura 26a). Posteriormente, em 1887, ele encontrou o mesmo fenômeno com extratos do molusco *Pholas dactylus* (Figura 26b). Dubois concluiu que o extrato dos animais que apresentavam luminescência em água fria continha uma enzima específica sensível ao calor, necessária para reação de emissão de luz, e introduziu um termo "luciferase" para essa enzima. Ele também concluiu que o extrato que estava presente na água quente, no qual essa enzima foi destruída pelo calor, continha uma substância específica, relativamente estável ao calor, que ele designou "luciferina". A partir de então a reação entre a *luciferase* e *luciferina* foi aceita como uma reação de substrato-enzima que resulta na emissão de luz. Por muito tempo foi aceita com única reação luminescente em seres vivos (SHIMOMURA, 2006)). Porém, em 1960, o químico Osamu Shimomura (VIVIANI; BECHARA, 2008) ao estudar a luminescência verde de águas vivas bioluminescentes do gênero *Aequorea* (Figura 26c) coletadas na costa oeste dos EUA, notou que a reação luciferase-luciferina presente nas lanternas das águas vivas resultava em uma luminescência azul e não verde. Supondo que haveria uma outra molécula responsável pela luminescência verde da água viva continuou seus estudos e, em 1962, conseguiu isolar a molécula luminescente causadora da cor verde no animal. A molécula era uma proteína que ao ser irradiada pela luz azul da reação luciferase-luciferina produzia uma luminescência verde. Essa proteína que na verdade é, então, uma fotoproteína recebeu o nome de "proteína fluorescente verde" (do inglês: *green fluorescent protein* – GFP) e foi de extrema importância para mostrar aos cientistas que a luminescência em seres vivos não está restrito apenas a reação luciferase-luciferina, inclusive, Osamu Shimomura também recebeu o prêmio Nobel de Química em 2008 devido esta descoberta.

Na bioluminescência o desafio é identificar, em um organismo bioluminescente, não apenas as espécies moleculares específicas que emitem fótons, mas também os processos químicos e enzimáticos pelos quais essas moléculas adquirem à energia necessária para a emissão. Uma pista para compreensão da bioluminescência é que os fótons de luz azul, verde

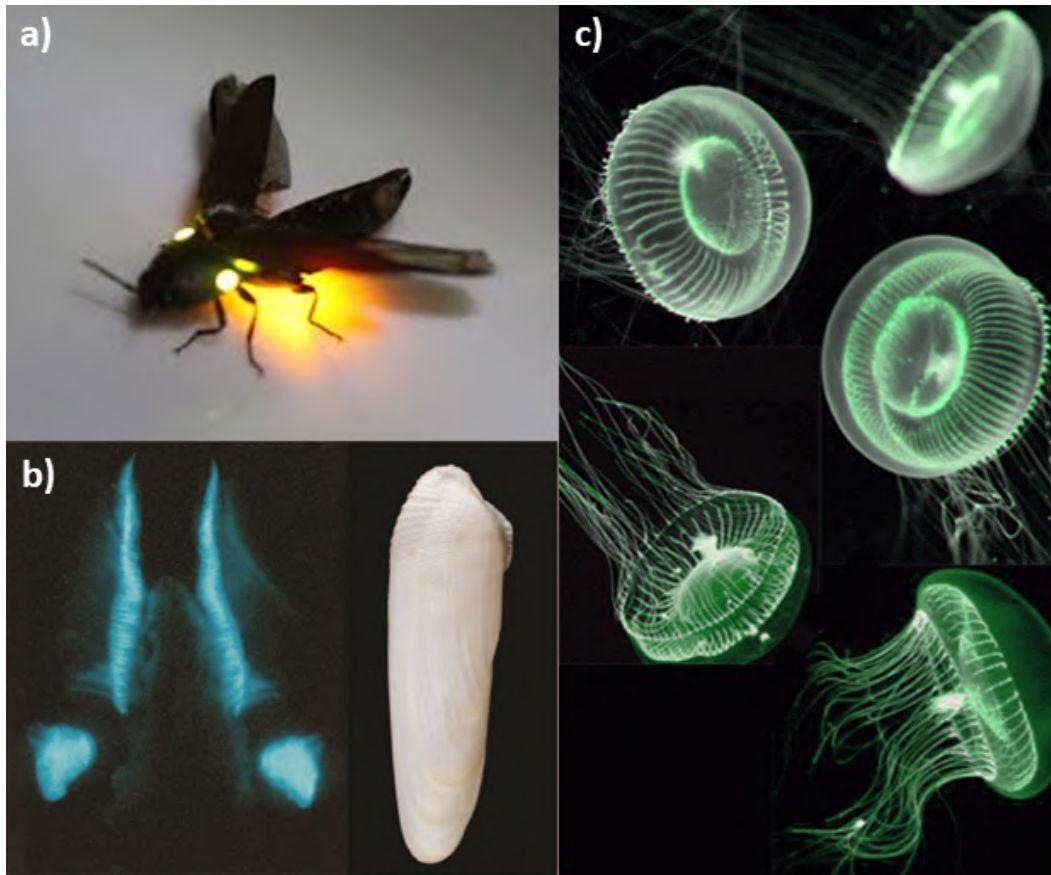


Figura 26 – Fotografias de alguns animais que apresentam luminescência utilizados em estudos no início das investigações relacionados a bioluminescência: (a) *Pirophorus*; (b) *Pholas Dactylus*; (c) *Alquorea*. Fotografias adaptadas de (MCCLARIN, 2015), (TEJEDA; CARMEN, 2014) e (MAYERS, 2016), respectivamente.

ou amarela, que são as cores mais comuns na bioluminescência, tem energias compatíveis às de ligações entre os átomos em algumas moléculas. Surge então a pergunta: que tipo de processos químicos se pode esperar para fornecer energias tão grandes? A exigência de grande quantidade de oxigênio na bioluminescência fornece algumas pistas. O oxigênio gera peróxidos, que são moléculas constituídas por ligações $O - O$ (como no peróxido de hidrogênio $HO - OH$) (DEMAS; DEMAS, 2014). Os peróxidos são de fato os principais intermediários na química da bioluminescência e na quimioluminescência em solução (Figura 27). Assim, uma explicação de um mecanismo geral para a bioluminescência é que a emissão de luz ocorre pela reação entre oxigênio molecular (O_2) com moléculas específicas (luciferinas) para um grupo específico de organismos, catalisadas por enzimas específicas (luciferases) (Equação 5.41 e 5.42). Essa “especificidade” está relacionada a especialização bioquímica que as enzimas têm de reagir apenas com as moléculas (substratos) ao qual são compatíveis, e a compatibilidade irá depender do organismo que a sintetiza. Todos os mecanismos envolvem a produção de peróxidos transientes, onde a ligação $O - O$ entre os átomos de oxigênio é fraca e facilmente quebrado. É a energia liberada pela quebra desta ligação ($O - O$) que leva um produto da reação a um “estado excitado”, a partir do qual fótons de bioluminescência são emitidos

quando o produto retorna novamente ao seu nível mais baixo de energia, “estado fundamental” (WILSON; HASTINGS, 2013).

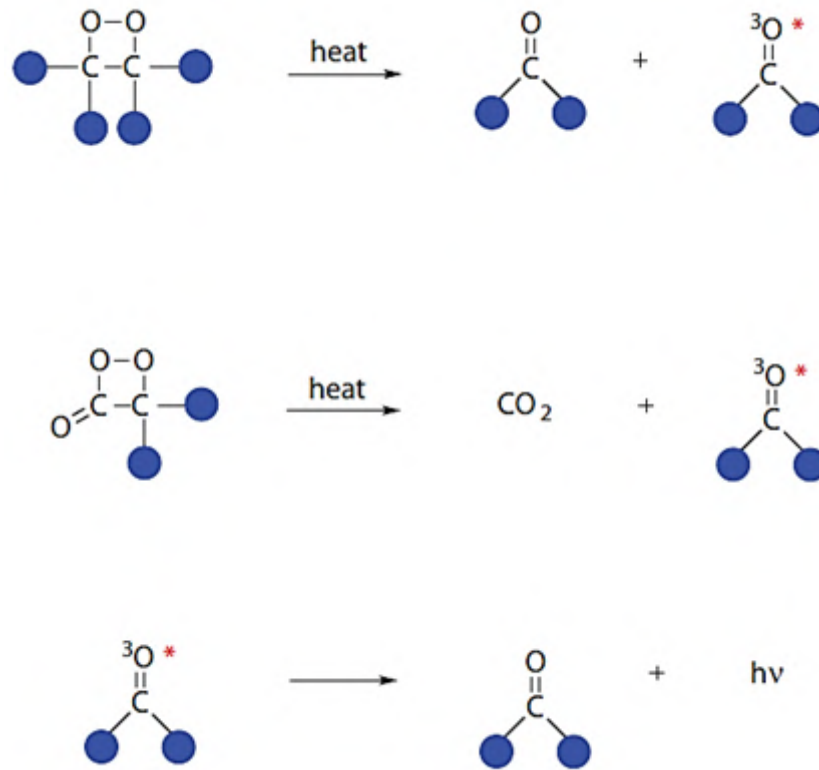
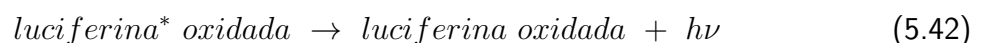


Figura 27 – Geração de produtos excitados eletronicamente a partir de dioxetanos de anel de quatro membros. Os círculos azuis representam grupos substituintes como metil ou outros grupos alifáticos. Quando aquecida, a fraca ligação $O - O$ quebra primeiro, liberando a tensão do anel. A ligação $C - C$ se rompe, gerando dois produtos carbonílicos e energia suficiente para um desses produtos estar em um estado excitado. As dioxetanonas simples sofrem uma decomposição semelhante para gerar um produto carbonílico, e dióxido de carbono. O termo $h\nu$ na ultima etapa da reação representa a luz emitida na luminescência que será diferente para cada molécula. Adaptado de (SCHUSTER; SCHMDT, 1981).



Dentre todos os animais e plantas com bioluminescência o mais comum de encontrarmos é o vagalume, sendo da ordem de insetos *coleópteros* (besouros) que se divide em três famílias mais comuns: *Elateridae* (besouro tec tec – Figura 26 (a)), *Phengodidae* (verme ferroviário) e *Lampyridae* (vagalume) (Figura 28) ((KATO, 2017)). A reação de bioluminescência do vagalume mais comum (*lampyridae*) ocorre de forma semelhante com a de toda a espécie de

coleópteros que apresentam luminescência já que a luciferase entre as famílias é a mesma, variando apenas a luciferina (substrato) de cada organismo. A luciferina presente no vagalume (*lampyridae*) possui um átomo de carbono assimétrico na molécula e, portanto, está presente no organismo do animal como um par de enantiômeros: D-luciferina e L-luciferina (Figura 29 (a)). Estudos sobre a estereoseletividade da reação de bioluminescência do vagalume mostram que o substrato responsável pela emissão de luz é o D, sendo o L, praticamente inativo no mecanismo. A reação de bioluminescência é composta por duas etapas catalisadas pela luciferase (Figura 28 (c)). A primeira etapa é a ativação do grupo carboxila da D-luciferina pela conjugação com uma molécula de adenosina trifosfato (ATP) para formar o D-luciferil-adenilato com a liberação do pirofosfato inorgânico (PPi). A segunda etapa consiste na adição de oxigênio molecular e a retirada de uma molécula de adenosina monofosfato cíclico (AMP) do intermediário D-luciferil-adenilato gerado na primeira etapa da reação, formando um dioxacetano aniônico que posteriormente perde uma molécula de CO_2 se tornando uma oxiluciferina eletricamente excitada pela quebra da ligação $O - O$. Ao retornar ao estado fundamental de energia a molécula de oxidoluciferina emite luz visível (Figura 29 (b)). É esta luz verde-amarelada que enxergamos nos vagalumes (KATO, 2017). Quanto ao comprimento de onda específico da emissão de luz do vagalume há uma discordância entre os autores. O estudo de (MCELROY; DELUCA, 1980) descreve que a luz emitida tem uma coloração de 562 nm. Mas (KATO, 2017) indica que a variação da emissão de luz do vagalume está entre o verde e o amarelo (530 – 640 nm).

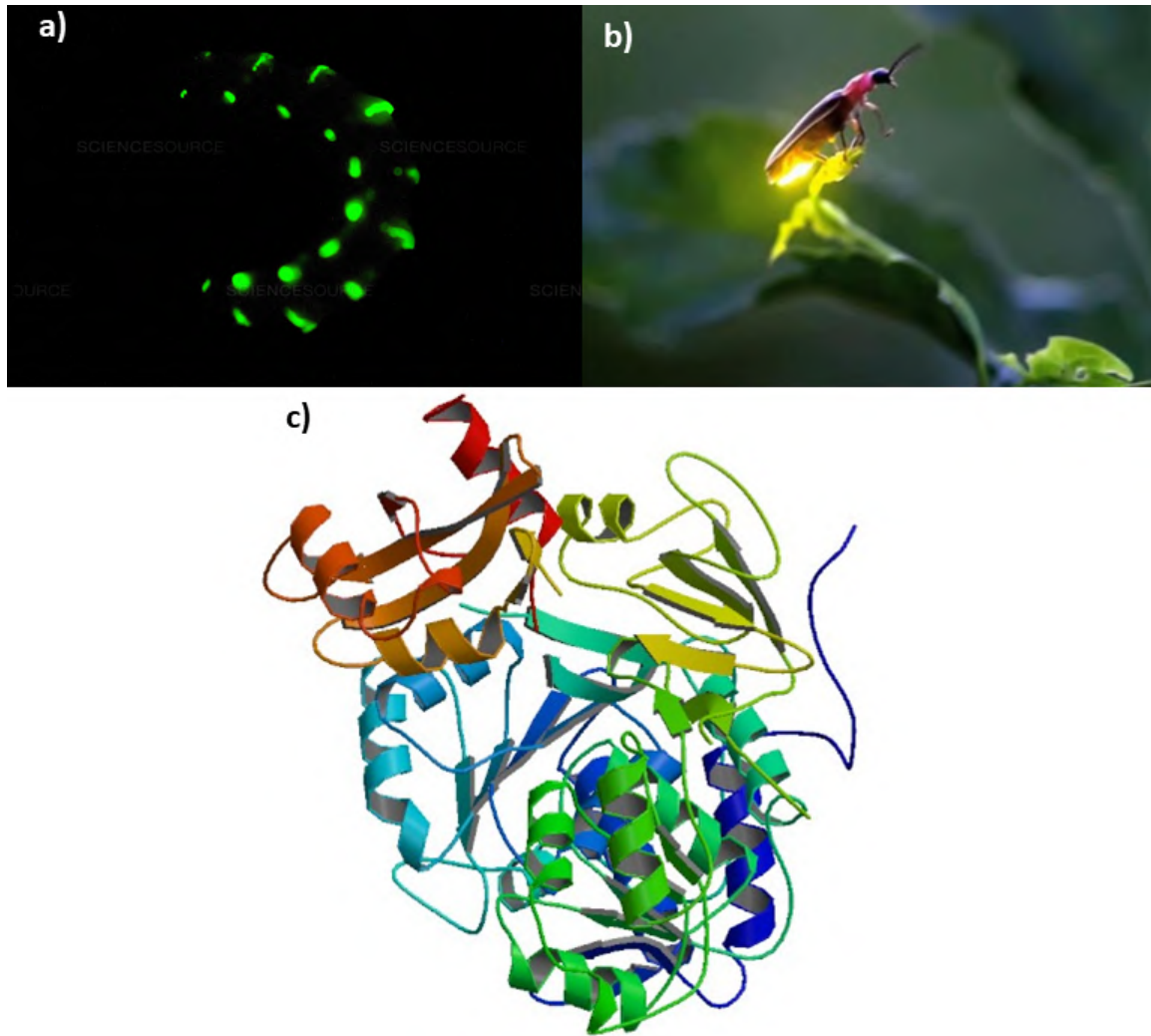


Figura 28 – Insetos coleópteros das famílias: (a) *Phengodidae* (verme ferroviário) e (b) *Lampyridae* (vagalume), notórios por suas emissões de luz bioluminescente; (c) estrutura cristalina complexa da luciferase de vagalume (*Lampyridae*). Fotografias adaptadas de (FENOLIO, 2019), (SILVA, 2016) e (CONTI; FRANKS; BRICK, 1996), respectivamente.

Embora a bioluminescência seja um fenômeno fascinante, relatado em uma crescente diversidade de espécies, estudada por cientistas de várias áreas do conhecimento, recentemente, em 2018, um grupo de pesquisadores (VIVIANI *et al.*, 2018) encontraram no telhado de cavernas da Floresta Tropical do Atlântico no Brasil (Figura 30 (a - e)), uma larva da subfamília dos *keroplatide* na ordem *diptera* (das moscas e mosquitos) e do gênero *Arachnocampa ssp.* ao qual chamaram de *Neoditomyia sp.* (Figura 30 (g)). Curiosamente essa larva produz luciferina, porém, seu organismo não produz luciferase, indicando que a luciferina neste organismo pode ser responsável por outras funções. Os pesquisadores realizaram reações entre a luciferina encontrada na *Neoditomyia sp.* com a luciferase encontrados em insetos da mesma família. Descobriram que essa luciferina é um substrato compatível com a enzima luciferase de uma inseto do gênero *Orfelia fultoni* (Figura 30 (h)) o que não é comum, visto que, são insetos de

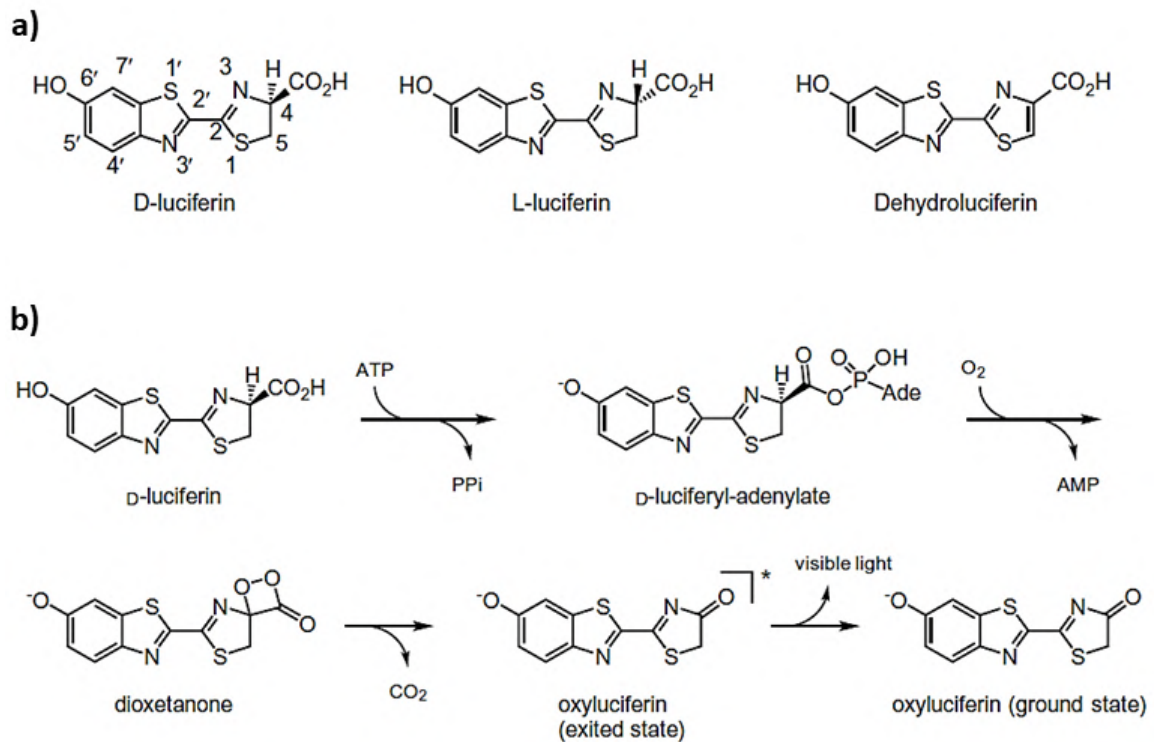


Figura 29 – Representação esquemática: (a) Estrutura molecular de D-luciferina, L-luciferina e desidroluciferina; (B) Mecanismo de reação de bioluminescência catalisada por luciferase de vagalume (KATO, 2017).

gêneros diferentes. Apesar de pertencerem a mesma família, os insetos do gênero *Arachnocampa spp.* e *Orfelia fultoni* exibem sistemas de morfologia e bioluminescência distintos. Após análises na filogenia do inseto, os pesquisadores verificaram que a *Neoditomya sp.* é um membro da subfamília *Keroplataidae*, mas, que está geneticamente muito mais próximo do gênero *Orfelia fultoni* e *Keroplatus* do que do gênero *Arachnocampa spp.*. Com essa descoberta genética os pesquisadores sugeriram que a ocorrência de luciferina na subfamília *Keroplataidae* poderia ser de caráter plesiomórfico e que, possivelmente, exista uma capacidade latente de bioluminescência em outras espécies de *Keroplataidae*, indicando que o sistema de bioluminescência dos insetos do gênero *Orfelia fultoni* evoluiu após a divergência das subfamílias *Arachnocampinae* e *Keroplataidae*. Alternativamente, os pesquisadores sugerem que, pode ser também, que a bioluminescência era uma característica mais ancestral nessa subfamília, com uma perda secundária em alguns gêneros. Toda essa riqueza de conhecimento encontrado em uma pequena larva de inseto no interior de São Paulo evidencia, o quanto a bioluminescência é um fenômeno chave para os estudos de químicos e biólogos.

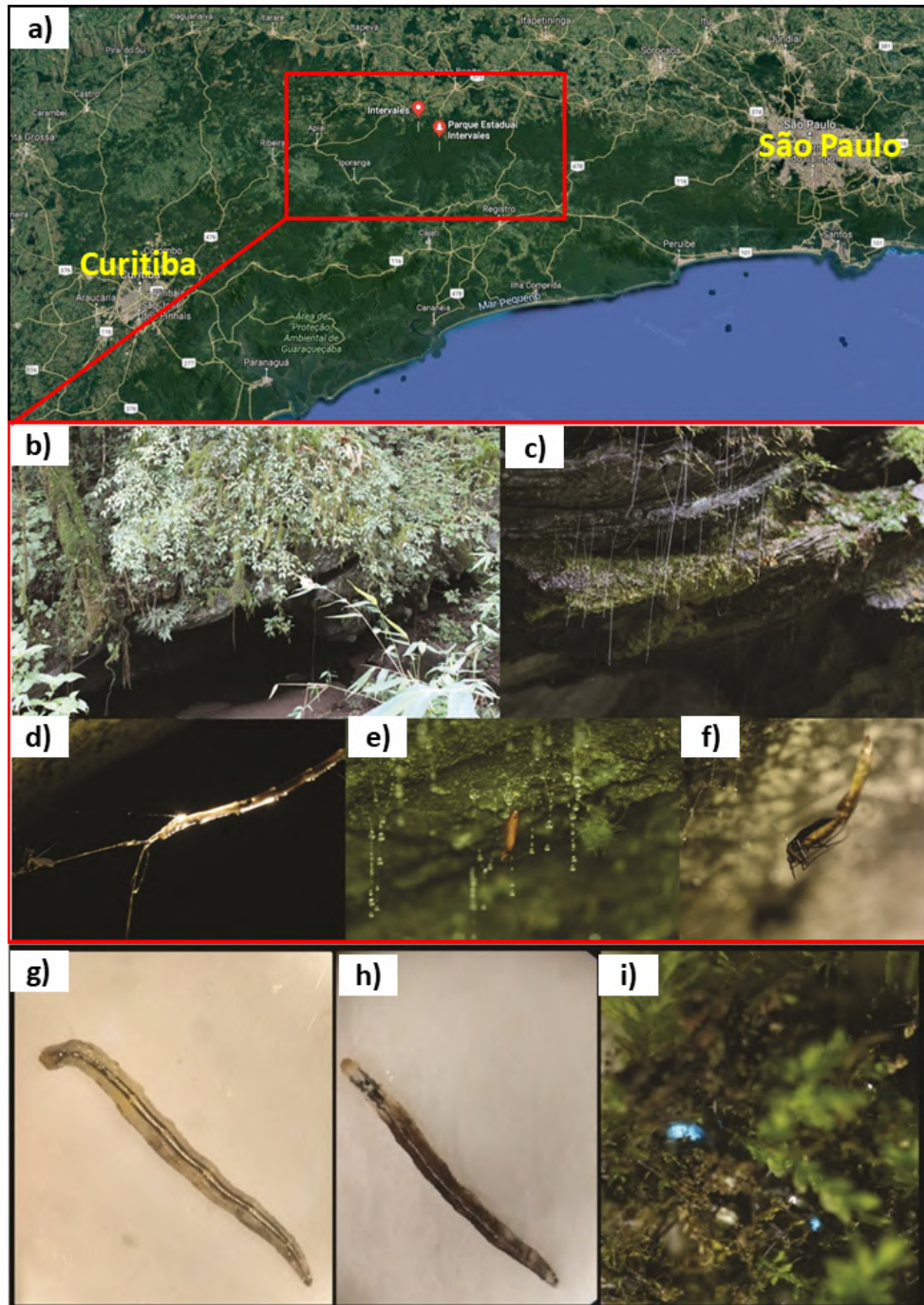


Figura 30 – Sequência de fotografias: (a) localização do Parque Estadual Intervales entre as cidades de São Paulo e Curitiba; (b) habitat da *Neoditomya* sp. na entrada de cavernas; (c) teias nos telhados das cavernas; (d) larva em sua teia mostrando uma presa de mosquito; (e) pupa; (f) adulto emergente; (g) *Neoditomya* sp.; (h) *Orfelia fultoni*; (i) *Orfelia fultoni* escondidos no musgo, exibindo sua própria bioluminescência nas partes anterior e posterior do corpo pela oxidação da luciferina em seu organismo devido o O_2 da atmosfera. Imagens adaptadas de (VIVIANI *et al.*, 2018).

Enquanto na bioluminescência a emissão de luz é direta a partir de uma reação química, na *biofluorescência* (que também é um fenômeno bastante comum em várias espécies,

principalmente em animais marinhos) uma radiação externa deverá primeiro ser absorvida pelo sistema (pode ser uma molécula) e, posteriormente deverá ser liberada do sistema com um comprimento de onda maior. A biofluorescência em animais marinhos é um fenômeno também muito conhecido dos pesquisadores. Recentemente¹⁹, um grupo de cientistas (PARK *et al.*, 2019) encontraram duas espécies de tubarões-gato (*Cephaloscyllium ventriosum* e *Scyliorhinus retifer* – Figura 31 (a - c) e Figura 31 (d - f), respectivamente) que irradiam uma luz verde através do fenômeno da biofluorescência. Mas se esse fenômeno já é bastante conhecido dos cientistas, o que tem de mais nesses tubarões? A biofluorescência em tubarões desta espécie não era conhecida e muito menos a forma em que o organismo desses animais emitem essa radiação. Todos os outros animais conhecidos que produzem fluorescência é graças à proteínas verdes fluorescentes (GFP), entretanto, esses tubarões produzem sua coloração verde através de uma via bioquímica própria (Figura 32), em metabólitos de pequenas moléculas de triptofano-quinurenina bromados encontradas apenas nas partes claras de sua pele padronizada (Figura (H-I)). Essa fluorescência ocorre a partir da absorção da energia solar que alcança partes mais profundas do mar e, curiosamente, não pode ser observada por outros animais (Figura 31 (g - i)). Dessa forma, os pesquisadores acreditam que essa evolução na espécie auxilie em uma comunicação secreta entre os tubarões na hora de caçar e de procurar parceiros para acasalar. Foi obtido também que as micromoléculas de triptofano-quinurenina bromados possuem capacidades antibacterianas, o que poderia ser outra de suas funções na pele do animal. Contudo, o estudo não apenas elucidada a fonte provável de biofluorescência natural da peles de tubarão, mas também levanta novas questões sobre seus possíveis papéis na sinalização do sistema nervoso central dos animais, o possível desenvolvimento de um sistema de defesa contra bactérias e uma nova via bioquímica de fluorescência.

¹⁹ O motivo de adicionar a novidade científica trazida pelos autores (PARK *et al.*, 2019) é evidenciar o crescente desenvolvimento nas pesquisas relacionadas ao tema de luz em seres vivos, visto que, iniciamos a seção com uma referência antiga quando se creditava que a luminescência estava restrita apenas a reação luciferase-luciferina. Dessa forma, enriquecer a seção com trabalhos recentes sugere que o presente trabalho realizou um pesquisa ampla do tema sintetizando o mais importante ao leitor.

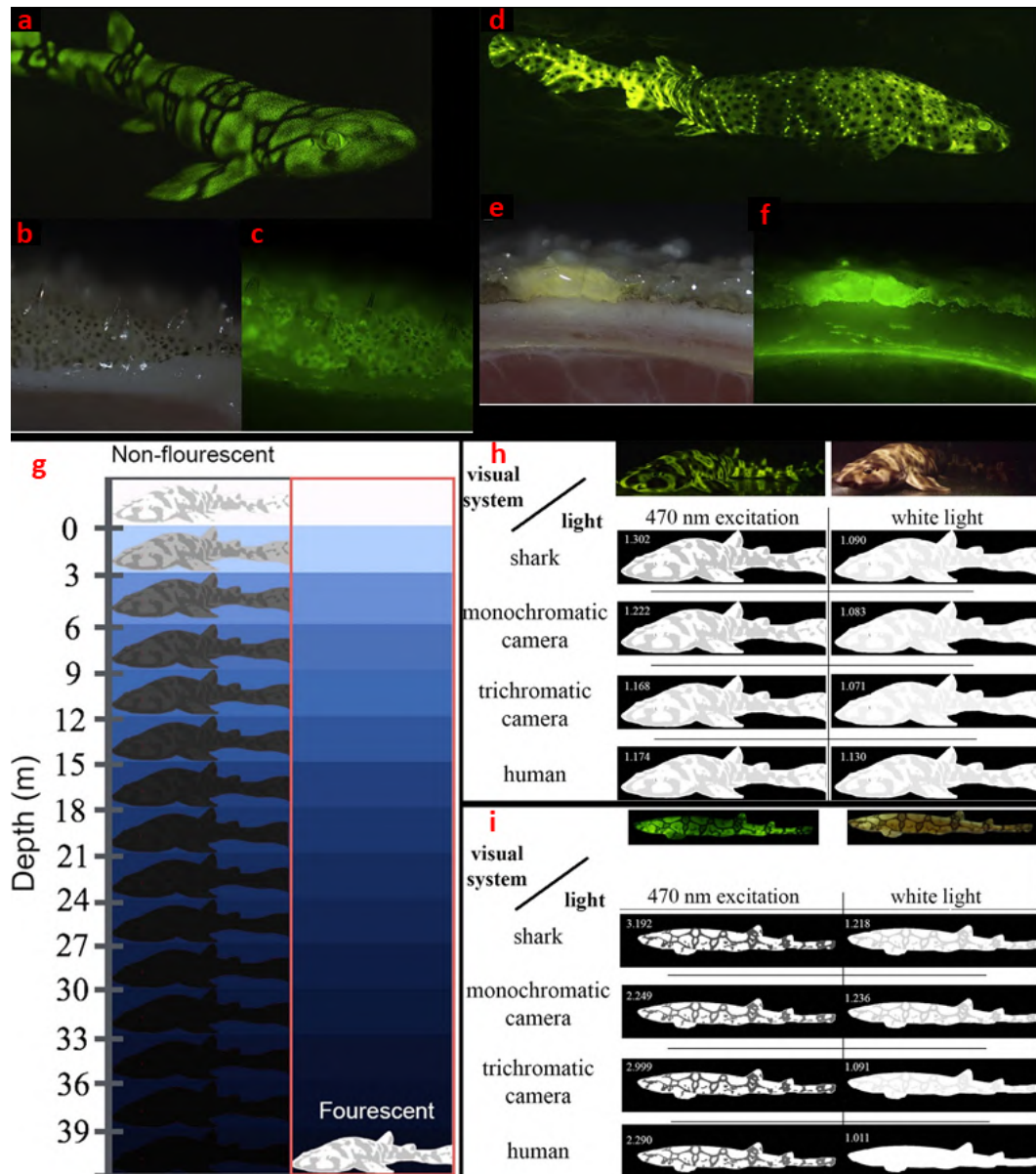


Figura 31 – Sequência de figuras: (a) *Scyliorhinus* excitado com 450–500 nm;; (b) seção transversal da pele com luz branca; (c) emissão de fluorescência; (d) *Cephaloscyllium ventriosum* excitado com 450–500 nm; (e) seção transversal da pele com luz branca; (f) emissão de fluorescência; (g) Ilustração heurística do efeito da fluorescência na aparência do *Cephaloscyllium ventriosum*, simulada da perspectiva de outros tubarões *Cephaloscyllium*. A coluna da esquerda mostra a aparência do tubarão com base nos espectros de refletância da pele e na luz ambiente; a coluna da direita mostra como a aparência muda quando a fluorescência é emitida devido à excitação pela luz de onda curta; ilustrações de (h) *Cephaloscyllium ventriosum* e *Scyliorhinus* observado pelo olho humano, o olho do tubarão e diferentes lentes fotográficas. Imagens adaptadas de (PARK *et al.*, 2019) e de (GRUBER *et al.*, 2016).

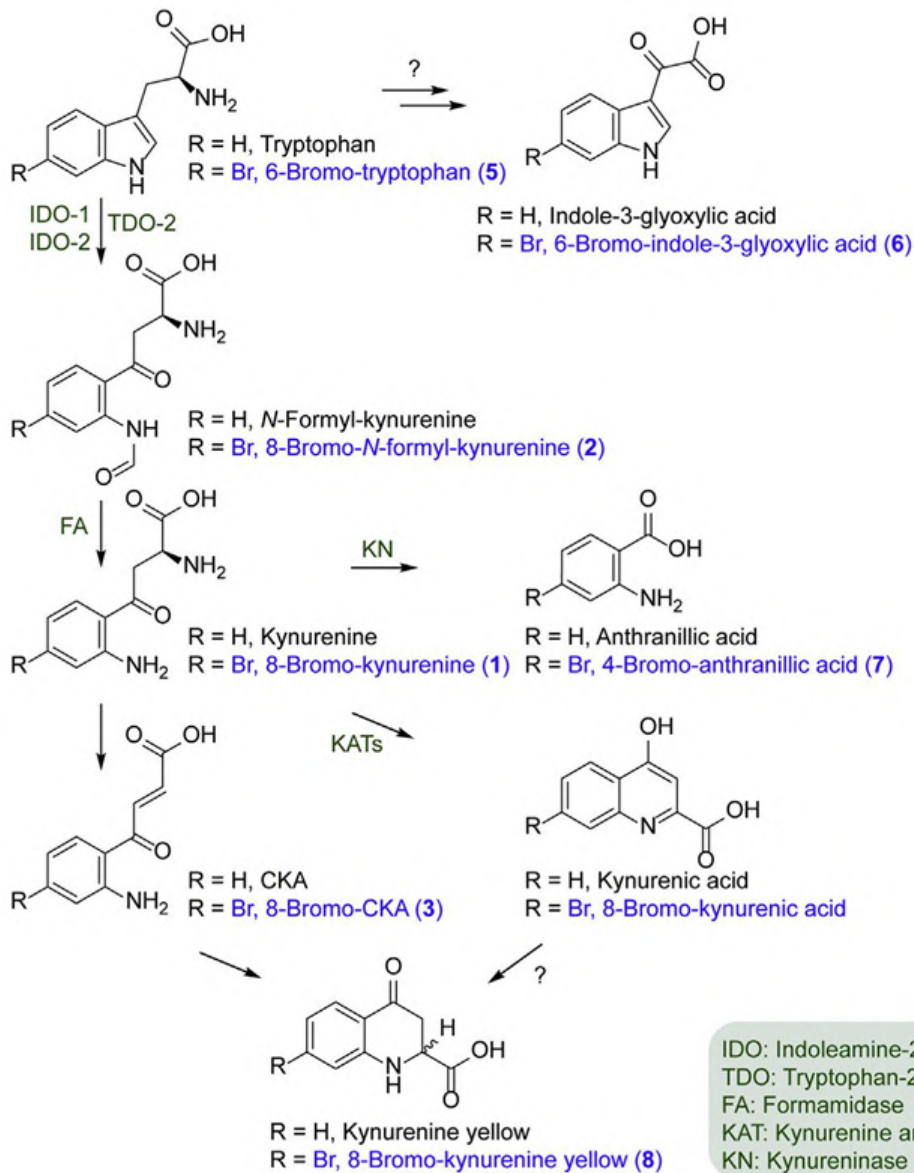


Figura 32 – Visão geral da via da quinurenina e da bromo-quinurenina. O bromo-triptofano parece ser processado promiscuamente pela via da quinurenina para gerar os metabólitos biofluorescentes do tubarão. Adaptado de (PARK *et al.*, 2019).

O estudo desenvolvido nessa seção sobre a bioluminescência mostrou as cores em sistemas biológicos gerados por organismos vivos por meio de vias bioquímicas extremamente complexas, mas será que a físico-química atual consegue explicar as cores em sistemas ainda mais complexos, ou seja, com um número ainda maior de átomos? Na próxima seção será discutido sobre as cores em estruturas sólidas com a intenção lógica de estudar a estrutura da matéria composta por um número gigantesco de átomos.

5.2.4 As Cores em Estruturas Sólidas

Um dos trabalhos mais comuns na idade média era o de ferreiro. Um ferreiro experiente conseguiria olhar para uma barra de ferro aquecida e calcular sua temperatura média tendo como referência apenas o tom de vermelho na barra. Hoje em dia ainda é comum esse trabalho, porém, a temperatura é medida com equipamentos sofisticados, mas mesmo assim, é comum ver ferreiros artesanais saberem o momento de moldar o metal pelo tom de rubro na barra. Outra “cor” característica de um sólido metálico é a sua grande facilidade em refletir a luz. É possível que sejam associáveis o fenômeno de incandescência e o do brilho em metais? No desenvolvimento desta seção será possível notar que a grande explicação para singularidade das cores na estrutura metálica está nas ligações químicas do metal.

5.2.4.1 Incandescência

Se um material é aquecido a uma temperatura suficientemente alta, seus átomos liberam algumas de suas vibrações térmicas como radiação eletromagnética na forma de luz. Esse processo no qual luz é emitida a partir da energia térmica é conhecido como incandescência (KALYANI; SWART; DHOBLE, 2017). Qualquer objeto com temperatura maior que a do zero absoluto, irradiará energia, mas a frequência da energia irradiada pelo objeto irá depender da temperatura do objeto. Em baixas temperaturas absolutas, a radiação predominante é o infravermelho distante ($\lambda \geq 15 \mu\text{m}$), sem vestígios de infravermelho próximo ($0,7 \leq \lambda \leq 1,5 \mu\text{m}$) ou luz visível o que seria mais fácil de detectar. Com o aumento da temperatura do objeto o espectro muda para frequências mais altas, ou seja, ele irradiará energia com comprimento de ondas menores. A uma temperatura próxima a 700 K, o espectro de radiação mudou suficientemente para que parte da radiação esteja na região visível, de modo que dizemos que o objeto está em brasa (SINCLAIR, 2001). A Figura 2 (e) ilustra a coloração de objetos incandescentes em diferentes temperaturas. Outra definição de incandescência pode ser encontrada no trabalho de (MACISAAC; KANNER; ANDERSON, 1999) onde foi realizado um estudo sobre a física básica envolvida na incandescência de uma lâmpada. No trabalho, os autores descrevem a incandescência como um fenômeno que ocorre quando a energia térmica que é adicionado a um sólido é convertida em energia cinética dos átomos e elétrons na estrutura e, devido a resistência do átomo ao movimento na estrutura das ligações químicas, parte dessa energia cinética térmica é transferida para excitações eletrônicas dentro do sólido. Então, o estado de excitação dos elétrons é aliviado pela emissão de fótons. E quando a radiação emitida estiver no espectro visível, será possível a observação de “luz sendo emitida” do objeto, diz-se, então, que o objeto está incandescente. E como cada átomo está em um estado diferente de energia a emissão de luz do objeto incandescente é contínua, e não discreta, como a absorção de energia individual de cada átomo. O esquema na Figura 33 ilustra de forma simplificada a incandescência em um metal.

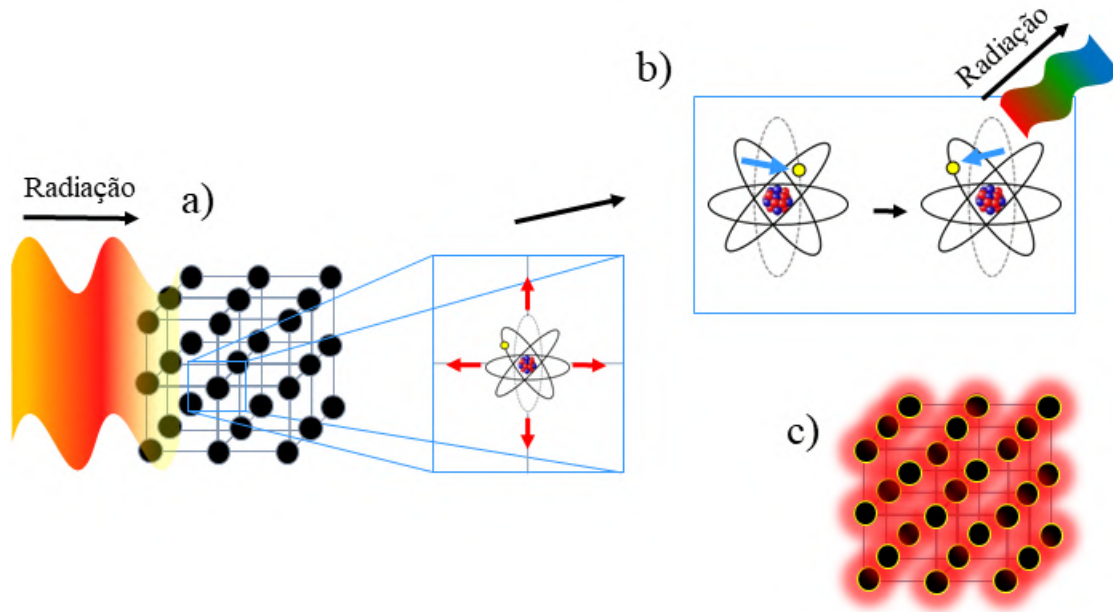


Figura 33 – Esquema representativo do fenômeno de incandescência em um metal genérico: (a) os átomos da estrutura do metal são agitados devido a radiação térmica inferida sobre a estrutura, mas, a energia absorvida pela vibração dos átomos é limitada devido suas ligações com os átomos vizinhos; dessa forma, o excesso de energia é absorvida pelos elétrons na banda de valência dos metais, que são (b) excitados para estados de maior energia. Contudo, quando os elétrons retornam ao seu estado fundamental de energia, liberam radiação; quando a radiação liberada pelos átomos é no comprimento de onda visível observa-se a (c) incandescência do metal, geralmente, em colorações que são inicialmente vermelhas. Fonte: o autor.

O espectro de qualquer radiação pode, portanto, ser descrito de maneira muito compacta em termos de temperatura de cor, ou seja, a temperatura na qual o objeto perfeitamente radiante (um corpo negro foi descrito na seção 3.3) precisaria ser elevado para irradiar da mesma maneira. Dizer que uma luz tem uma cor de um objeto a 3500 K não significa necessariamente que a luz provém de um objeto nessa temperatura, apenas que possui a mesma composição em termos de frequência predominante e largura de banda como luz de um objeto nessa temperatura (SINCLAIR, 2001). Alguns exemplos comuns de incandescência são mostradas na Figura 34.

Dentre estes exemplos comuns de incandescência destaca-se a coloração amarela da chama da vela. A cera que é utilizada para construir o corpo da vela é composta principalmente por parafina, $H_3C - (CH_2)_{38} - CH_3$ (tetracontano) (ALVES, 2019). Parte do calor da combustão da vela é utilizado na fusão da parafina. A parafina líquida é arrastada por forças capilares pelo pavio da vela e vaporizada devido ao calor da chama. O vapor da parafina próxima a chama se torna combustível para a vela, como descrito na reação de combustão da Equação 5.43, e como em uma chaminé, o aumento dos gases quentes e leves da chama aspira o ar fresco do ambiente (rico em O_2) em direção à base e aos lados da chama mantendo-a

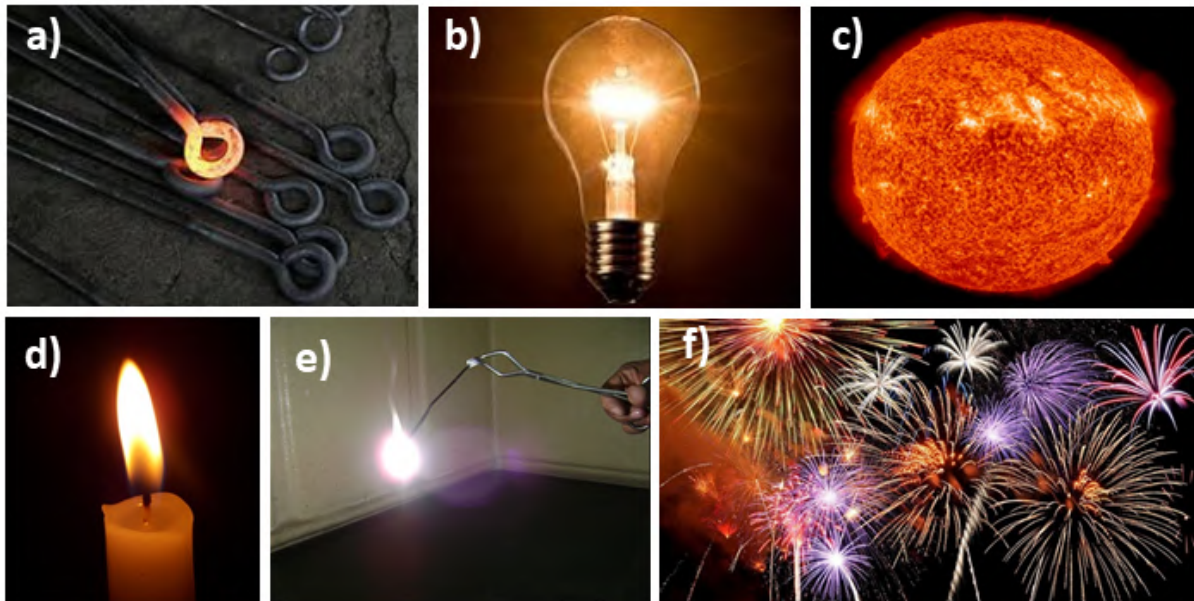
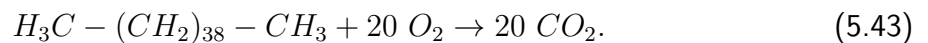


Figura 34 – Exemplos de incandescência no cotidiano. Adaptado de (MIRANDA, 2019).

acesa (ROTH, 2011).



A Figura 35 ilustra características mais específicas sobre a chama da vela. Na imagem a chama é dividida em quatro camadas principais:

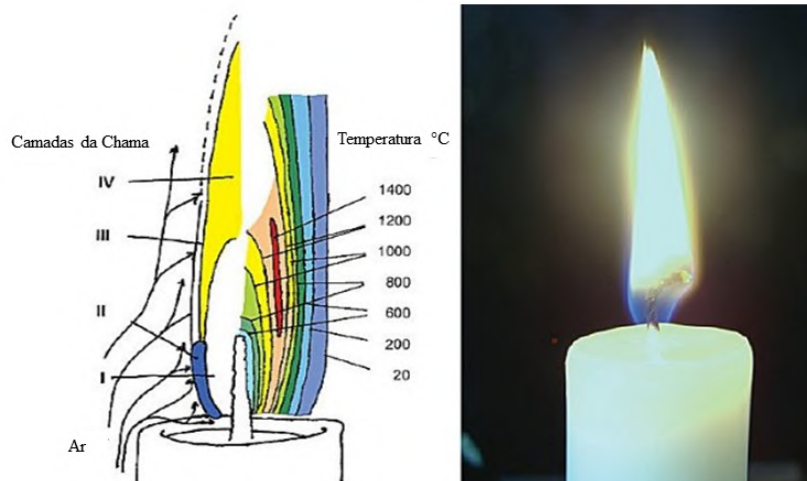


Figura 35 – Principais camadas de uma chama de vela e seus respectivos intervalos de temperatura (Luz Silva, 2011).

- I. Camada escura no interior da chama, onde as moléculas de parafina são sujeitas principalmente à clivagem química (600 – 800 °C);
- II. Camada luminosa verde-azulada, a principal zona de reação das bordas laterais e inferiores da chama (800 – 1000 °C);

- III. Camada ligeiramente luminosa da zona de reação, encontradas nas bordas laterais e inferiores da chama (1000 – 1200 °C);
- IV. Camada amarela pálida e luminosa, que se estende do centro até a ponta visível da chama (1400 °C) (Luz Silva, 2011).

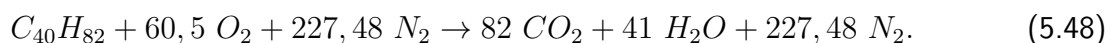
Na camada externa e superior da chama, a camada IV, ocorre uma combustão adicional que eleva as partículas de carbono ($C_{2(S)}$) à incandescência. A incandescência do $C_{2(S)}$ é responsável pela coloração amarela intensa na vela. Em camadas ainda mais externas ocorre, finalmente, a combustão completa do carbono e monóxido de carbono residuais da combustão inicial incompleta da parafina (Equações 5.44 e 5.45, respectivamente) (ROTH, 2011).



De maneira semelhante o princípio de funcionamento de uma vela também é discutido por (RAGHAVAN, 2016) que compara o mecanismo de um queimador de pavio com o funcionamento de uma vela. Onde descreve que em uma vela um filme fino rico em combustível forma-se na superfície do pavio aquecido pela chama iniciada na ponta do pavio. O combustível líquido flui através do pavio por ação capilar e é vaporizado pelo calor da chama e consumido pela combustão. O ar ao redor da vela é aquecido pelo calor da chama antes de ser utilizado na combustão diminuindo a energia necessária para a reação de oxidação dos componentes do combustível. Porém, o autor descreve de maneira mais próxima do real as reações de combustão da parafina quando leva em consideração a diferença nas frações de O_2 (Equação 5.46) e N_2 (Equação 5.47) na atmosfera como descrito na Equação 5.48 para uma combustão completa da parafina.

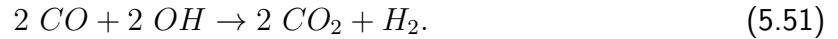
$$0,21 \text{ kmol} = \frac{1 \text{ kmol}}{(1 + 3,76) \text{ kmol}}, \quad (5.46)$$

$$0,79 \text{ kmol} = \frac{3,76 \text{ kmol}}{(1 + 3,76) \text{ kmol}}, \quad (5.47)$$



Tal autor, ainda acrescenta que quando não há oxigênio suficiente disponível para oxidação, o átomo de hidrogênio, sendo uma espécie altamente reativa, primeiro consumirá a quantidade necessária de oxigênio para sua oxidação para OH (Equação 5.49); então, o radical OH contribuirá para formação de H_2O (Equação 5.50); e para formação de CO_2 a partir de CO (Equação 5.51).



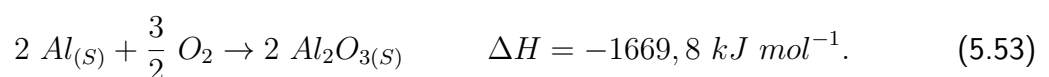
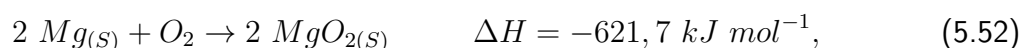


Em relação à combustão das partículas de $C_{(S)}$ (RAGHAVAN, 2016) descreve de forma mais detalhada que o mecanismo de oxidação ocorre em cinco etapas:

- I. Ocorre a difusão de oxigênio na superfície da partícula;
- II. Absorção superficial de oxigênio pelo carbono;
- III. Ocorrência de reação superficial para formar produtos incorporados dentro da superfície;
- IV. Produtos desorvidos na superfície;
- V. Difusão de produtos para o ambiente.

A oxidação do carbono devido as reações em sua superfície aumenta a temperatura da partícula tornando-a incandescente devido à sua alta temperatura. Consequentemente, a radiação emitida pela partícula faz a temperatura de sua superfície diminuir consideravelmente após a reação.

Outro exemplo comum de incandescência que pode ser facilmente compreendido são os fogos de artifícios. Os fogos de artifício contêm um cartucho de papel em formato de cilindro recheado de carga explosiva utilizada como propelente. Esta carga é constituída principalmente de pólvora negra que por sua vez é composta por uma mistura de nitrato de potássio (KNO_3 - salitre), perclorato de potássio ($KClO_4$) ou clorato de potássio ($KClO_3$), enxofre ($S_{(S)}$) e carvão. Os sais de potássio são compostos denominados oxidantes e são altamente explosivos. Em uma camada superior a camada de propulsão é adicionado metais como magnésio ($Mg_{(S)}$) e alumínio ($Al_{(S)}$) que quando em contato com o oxigênio da atmosfera somado a energia da propulsão sofrem uma reação de oxidação (Equações 5.52 e 5.53, respectivamente) liberando uma energia muito intensa incandescente de cor branca (Figura 34 (e)) (SOUZA, 2019) (MEDEIROS, 2019). As diferentes cores observadas em fogos de artifícios são produzidas pelo aproveitamento desta energia de oxidação do magnésio e do alumínio na excitação eletrônica (vide seção 5.2.1.1) de alguns elementos químicos misturado do foguete em forma de sais (Figura 36) (MEDEIROS, 2019),



O fenômeno de incandescência como o descrito nos parágrafos anteriores, está relacionado com a capacidade de uma estrutura sólida de absorver energia térmica e, emitir

Metais	Sais utilizados	Cor conferida
Sódio - Na	NaNO_3 , Na_3AlF_6 e NaCl	AMARELO
Cobre - Cu	CuCl_2 e $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_3\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	AZUL
Estrôncio - Sr	SrCO_3	VERMELHO
Lítio - Li	Li_2CO_3	VERMELHO
Cálcio - Ca	CaCl_2 , CaSO_4 e CaCO_3	ALARANJADO
Ferro - Fe	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e FeCl_2	DOURADO
Titânio - Ti	$\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ e TiCl_4	PRATA

Figura 36 – Alguns dos elementos químicos que conferem cor aos fogos de artifícios. Adaptado de (MEDEIROS, 2019)(SOUZA, 2019).

novamente essa energia em comprimentos de onda visíveis. Esse fato como foi descrito é uma somatória dos movimentos de átomos nas ligações metálicas e do movimento dos elétrons entre as camadas de valência e condução dos núcleos atômicos presentes na estrutura. Mas, existe ainda, uma coloração bastante comum e características nas estruturas sólidas, principalmente nos metais, que é o brilho metálico que dependerá apenas dos elétrons em torno dos núcleos atômicos na estrutura. Esse fenômeno será descrito na próxima seção, pois ele é diferente da incandescência, mas ainda assim, é característico em estruturas sólidas.

5.2.4.2 O Brilho em Metais

Uma excitação eletrônica como estudada na seção 5.2.1 envolve orbitais apenas dos átomos individuais no sistema, quando se trata de cores devido a excitações em sistemas moleculares, como o estudado na seção 5.2.2, os orbitais dos átomos que compõem a ligação da molécula formam orbitais moleculares e o elétron pode, então, estar presente em cada um dos orbitais moleculares que forem permitidos sua posição dado as condições de energia no sistema. Para a compreensão da posição dos elétrons em metais devemos extrapolar essa concepção. Um centímetro cúbico de metal pode conter em média 10^{23} átomos metálicos, consequentemente, irá conter 10^{23} orbitais moleculares em que os elétrons podem transitar “livremente” pela estrutura do metal. Como mostra a Figura 37 (a - d) os orbitais moleculares sobrepostos na estrutura dos metais formam uma “faixa” praticamente contínua de posições que o elétron pode ocupar na estrutura do material, essa faixa é chamada de banda. Se a banda tiver uma faixa de energia de 1 eV, o espaçamento entre os níveis adjacentes será de 10^{-23} eV, uma quantidade imensuravelmente pequena para fins práticos. A explicação completa das propriedades dos metais e ligas metálicas é dada pela teoria de banda. A forma exata da banda depende dos orbitais atômicos envolvidos (3d e 4s para os elementos de transição do quarto período da tabela periódica), das quantidades relativas de átomos presentes, do arranjo

geométrico de empacotamento dos átomos e o espaçamento entre os átomos. O diagrama da "densidade de estados" mostra que a capacidade de reter elétrons varia em diferentes energias dentro da banda. O nível mais alto de energia preenchida é chamado de superfície de Fermi, geralmente designada E_f e é ilustrado para ferro (Fe) e cobre (Cu) na Figura 37 (e). Os elétrons que podem se movimentar pela "banda" entre os núcleos metálicos são os que participam da ligação metálica, ou seja, todos os elétrons de valência de todos os átomos que constituem a estrutura sólida do metal. Estes elétrons também são chamados de "elétrons deslocalizados" por não pertencerem mais a um átomo individual e, sim, ao pedaço de metal como um todo (NASSAU, 2003).

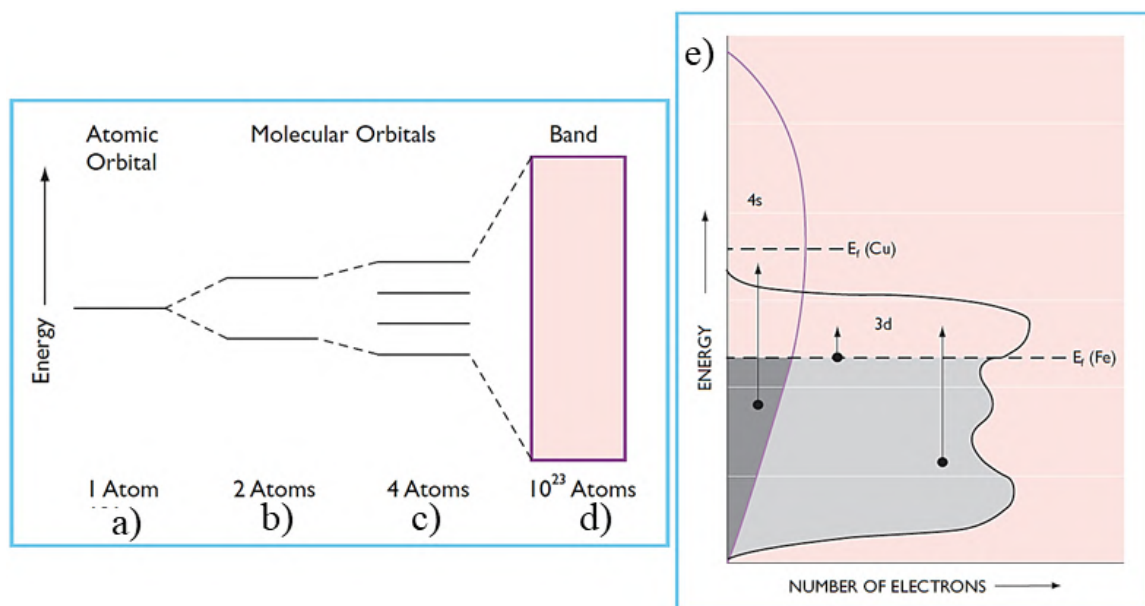


Figura 37 – Teoria de bandas: conversão de orbitais atômicos (a) em orbitais moleculares (b e c) e em uma banda (d); (e) diagrama de densidade esquemática dos estados para os metais de ferro (Fe) e cobre (Cu). Adaptado de (NASSAU, 2003).

Em um estudo de engenharia de banda em óxidos de metais para a absorção de luz visível, os autores (LI; CHU, 2018) explicam de uma maneira diferente a teoria de bandas. Descrevem que um sólido consiste de um número grande de átomos que são ligados em um arranjo atômico ordenado com uma distância de separação relativamente grande sendo os átomos independentes um do outro e cada átomo exibindo um nível discreto de energia atômica. Se os átomos são colocados muito próximos, os elétrons externos começam a se perturbarem. Como resultado, cada nível de energia atômica distinto será dividido em uma série de níveis eletrônicos espaçados. O intervalo entre os níveis dependerá do número de átomos. Quanto maior o número de átomos menor será o espaço entre esses níveis, e se o número de átomos for muito grande os níveis de energia podem ser considerados como um estado de energia contínuo, ou seja, uma "faixa de energia eletrônica", que também pode ser chamada de "banda". Em outro estudo, agora sobre estados eletrônico especiais em metais, os autores (POPLAVKO,

2019) descrevem que para entender as propriedades eletrônicas dos metais é apropriado ter em mente que todos os elétrons dos átomos que formam uma estrutura sólida podem ser divididos em dois grupos: (i) elétrons fortemente ligados ao átomo nativo e (ii) elétrons que podem deixar seu átomo. Os elétrons do tipo (ii) se movem para outro átomo, ou seja, em uma ligação iônica como na estrutura de NaCl (cloreto de sódio) o elétron migrará do átomo de Na (cuja valência é 1+) para o átomo de Cl (cuja valência é 1-) ou formam ligações covalentes (compartilham elétrons) como nos cristais de germânio. Os autores (POPLAVKO, 2019) também discutem sobre o tema “elétrons deslocalizados” indicando de forma didática uma ilustração simbólica (Figura 38). Os autores descrevem que a concepção de estados deslocalizados supõe que o raio das órbitas dos elétrons internos dos átomos individuais (não ligados a uma estrutura sólida) são relativamente menores quando comparados aos raios dos orbitais dos mesmos átomos associados em uma estrutura sólida e, devido esse aumento no raio dos orbitais, os elétrons são compartilhados mais facilmente quando associados na estrutura sólida. Entretanto, outro comportamento que é possível para os elétrons com base nos orbitais dos átomos é que, eles podem estar apenas parcialmente ligados aos seus átomos nativos, portanto, apenas por um tempo “giram” em torno dos átomos nativos, mas de tempos em tempos se movem para átomos vizinhos como elétrons “livres” e depois retornam para o estado parcialmente conectado. Esta segunda preposição é descrita para metais em estado de “férmions pesados” ou “valência intermediária”. Este tipo de estado eletrônico envolve um estudo mais aprofundado sobre a matéria e, por isso, não será discutido neste trabalho, porém, é válido acrescentar para um melhor entendimento do leitor que os autores (POPLAVKO, 2019) descrevem um “férmion pesado” como um elétron extraordinário, cuja massa efetiva é 102 a 103 vezes maior que a massa de elétrons livres.

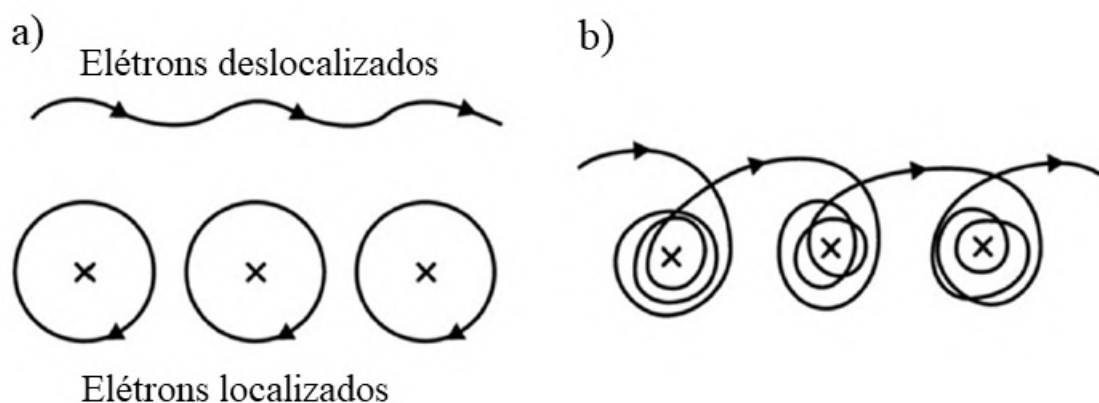


Figura 38 – Representação esquemática do movimento de elétrons: (a) em metais com estados eletrônicos deslocalizados, (b) em metais com estado de férmion pesado. Adaptado de (POPLAVKO, 2019).

As discussões realizadas nos parágrafos anteriores sobre os conceitos de “bandas de energia” e “elétrons deslocalizados”, servirão para melhor compreensão da explicação do brilho

característico de metais. Quando um feixe de luz visível cai sobre um metal, a radiação penetra a camada eletrônica dos átomos a ponto de alcançar os elétrons abaixo da superfície de Fermi excitando-os em níveis mais altos de energia na parte vazia da banda, absorvendo a energia da luz, produzindo pares de elétrons e buracos, novamente como indicado nas setas da Figura 37 (e). A luz é absorvida tão intensamente pelos elétrons que penetra a profundidade de apenas algumas centenas de átomos, essa distância é tipicamente menor do que o comprimento de uma única onda da radiação. Como o metal é um bom condutor de eletricidade, toda essa energia absorvida pelas camadas eletrônicas é dissipada na superfície do metal como uma corrente elétrica. Essas correntes elétricas reemitem imediatamente a luz do metal, proporcionando assim, um forte reflexo de uma superfície metálica lisa (polida) quando um feixe de luz cai sobre o metal. A eficiência desse processo depende de algumas regras de seleção que se aplicam aos orbitais atômicos a partir dos quais a banda de energia se formou. Se a eficiência dos processos de absorção e reemissão forem aproximadamente iguais em todas as energias ópticas, os diferentes comprimentos de onda presentes na luz branca serão refletidos igualmente bem, levando assim às cores prateadas das superfícies lisas de metais como o ferro e cromo. No entanto, se a eficiência diminuir com o aumento da energia, como é o caso do cobre e do ouro, a refletividade é levemente reduzida para comprimentos de onda menores (de maior energia) resultando na reflexão de um espectro de cores avermelhada e amarela, respectivamente Figura 39 (NASSAU, 2003).

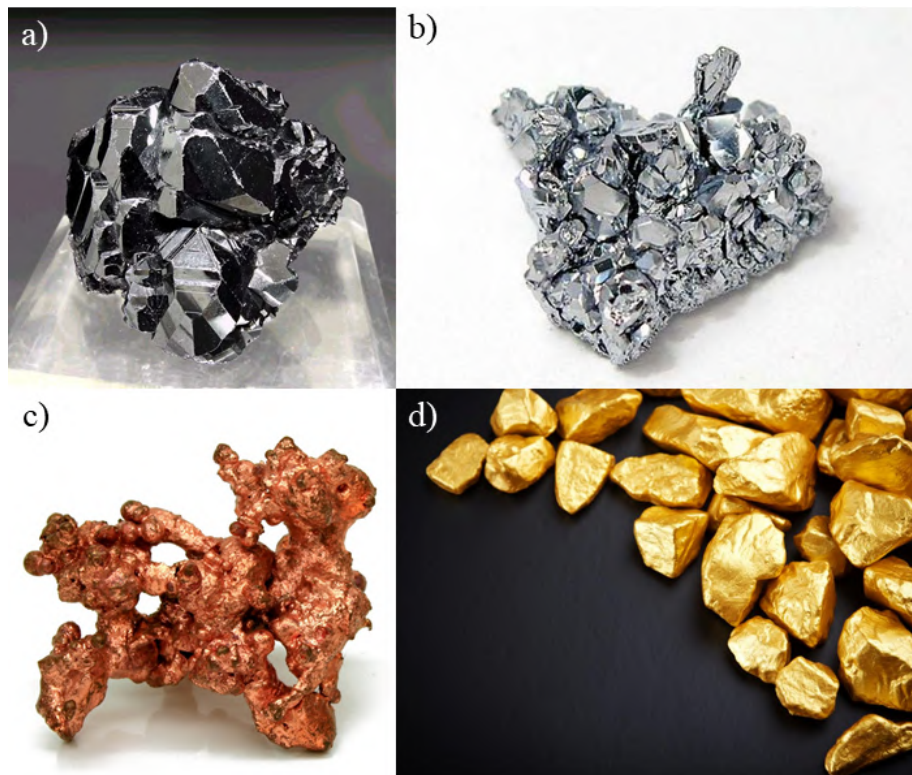


Figura 39 – Metais em seus minérios naturais com polimento: (a) ferro; (b) cromo; (c) cobre; e (d) ouro. Adaptado de (ALVES, 2010), (SANTANA; PEREIRA, 2012), (SANTOS, 2019) e (PERDOMO, 2016), respectivamente.

Levando em consideração a discussão desenvolvida nesta seção pode-se entender facilmente a partir de agora que as cores observadas na incandescência de um objeto aquecido (seja ele inorgânico como na liga metálica ou orgânico como a fuligem) e o brilho de um metal, podem ser relacionadas através da forma como os átomos se organizam nas ligações químicas em uma estrutura sólida. A próxima seção irá abordar um tema que uni o que foi aprendido da química na natureza em aplicação no desenvolvimento de novas tecnologias.

5.3 A QUÍMICA DAS CORES NA TECNOLOGIA

5.3.1 Materiais inteligentes

Segundo o autor ([FERRARA; BENGISU, 2014](#)), os "materiais inteligentes" pertencem à uma nova classe de materiais de alto desempenho, desenvolvidos em um trabalho conjunto de químicos, físicos e engenheiros de materiais. O autor também descreve que existe uma grande variedade de materiais que fazem parte dessa nova classe: os que mudam de cor; os que mudam de forma; de dimensões; de temperatura; os que se movem; e ainda um grupo muito interessante que transformam um tipo de energia em outra forma de energia. Todas essas variações nos materiais, segundo ([FERRARA; BENGISU, 2014](#)), ocorrem em resposta a um estímulo externo. Tal estímulo induz uma alteração (um efeito reversível) nas propriedades do material de acordo com a sua natureza intrínseca. Em contrapartida, ([REECE, 2006](#)) descreve que "materiais inteligentes" são materiais que respondem a estímulos ambientais. Ou seja, após um estímulo do ambiente, o material reage com mudanças particulares em algumas de suas propriedades. Por esse motivo eles também são chamados de materiais responsivos. Dependendo das alterações em algumas condições externas, os materiais "inteligentes" alteram suas propriedades (mecânica, elétrica ou aparência), sua estrutura, composição química ou suas funções. Sendo incorporados em sistemas cujas propriedades inerentes podem ser alternadas favoravelmente para atender às necessidades do desempenho de uma função. ([REECE, 2006](#)) acrescenta ainda que as estruturas e materiais inteligentes têm amplas áreas de aplicações, dentre elas:

- I. **Ciências dos materiais:** compósitos, cerâmica, ciência de processamento, ciência de interface, materiais de sensores atuadores, materiais quirais, polímeros condutores e quirais, materiais eletrocromáticos, cristais líquidos, materiais inteligentes de nível molecular, biomateriais;
- II. **Detecção e atuação:** detecção e atuação eletromagnética, acústica, química e mecânica;
- III. **Óptica e eletromagnética:** tecnologia de fibra óptica, sistemas e componentes ópticos ativos e adaptáveis, deslocadores de fase de alto dielétrico ajustável, controle de superfície ajustável;

IV. **Processamento de informações:** redes neurais, processamento de dados, visualização e confiabilidade de dados.

No contexto deste trabalho será estudado nesta seção os materiais inteligentes que mudam de cor estimulados pela composição química do meio, que são os chamados *quimio-cromicos*. Os autores (FERRARA; BENGISU, 2014) definem que os materiais quimio-cromicos são materiais que mudam de cor na presença e pelo efeito de agentes químicos. E que esta categoria de materiais cromogênicos compreende os materiais:

- I. **Gasocromicos:** mudam de cor na presença de um gás específico e têm a capacidade de retornar ao seu estado inicial assim que o gás que causou a variação for removido;
- II. **Halocromicos:** mudam de cor de acordo com as mudanças na acidez do meio circundante. A mudança de cor ocorre por uma reação química que liga íons hidrogênio a hidróxidos na solução. A transformação das ligações na interconexão de moléculas e no fluxo de elétrons determina a mudança de cor, porque altera a quantidade de luz absorvida e, portanto, a cor emitida da solução;
- III. **Solvatocromicos:** mudam de cor influenciados pelas moléculas solventes (líquido ou gás) ao qual estão submersos. A substância que contém o grupo de cromóforos é sensível à polaridade do solvente, que funciona como um campo elétrico constante e determina os efeitos nas propriedades espectroscópicas da substância, daí a mudança na cor;
- IV. **Higromocromicos:** mudam de cor em resposta à presença de umidade ou ao contato com a água.

Uma aplicação tecnológica revolucionária para os materiais halocromicos foi desenvolvida por (ZILBERMAN; AMERI; SONKUSALE, 2014) e apresentado em um trabalho intitulado "*Microfluidic optoelectronic sensor based on a composite halochromic material for dissolved carbon dioxide detection*"²⁰. Os autores desenvolveram um dispositivo microfluídico que contém uma matriz de microcavidades preenchidas com microesferas poliméricas de troca iônica dopadas por corantes halocromicos emparelhados a cátions quaternários de amônio. A configuração do sensor permite a incorporação de praticamente qualquer combinação de pares de íons halocromicos, fornecendo uma rota para a detecção reativa cruzada. Um arranjo óptico versátil baseado em um LED branco e um espectrômetro USB portátil em miniatura permite gravar espectros ópticos, que são facilmente traduzidos em leituras eletrônicas. Em vez de monitorar a resposta em um determinado comprimento de onda de absorção ou emissão do corante, a aquisição de dados é realizada em um amplo espectro contínuo. Isso resulta em uma rica leitura multidimensional, útil para uma detecção ultrasensível. O sensor fornece respostas distintas

²⁰ Sensor microfluídico optoeletrônico baseado em um material halocromico composto para detecção de dióxido de carbono dissolvido.

para diferentes concentrações de CO_2 dissolvido, sem sensibilidade cruzada a outras fontes de acidez. A reação de detecção do CO_2 deve acontecer por via líquida. Uma ilustração do esquema utilizado para validação do dispositivo é mostrado na Figura 40.

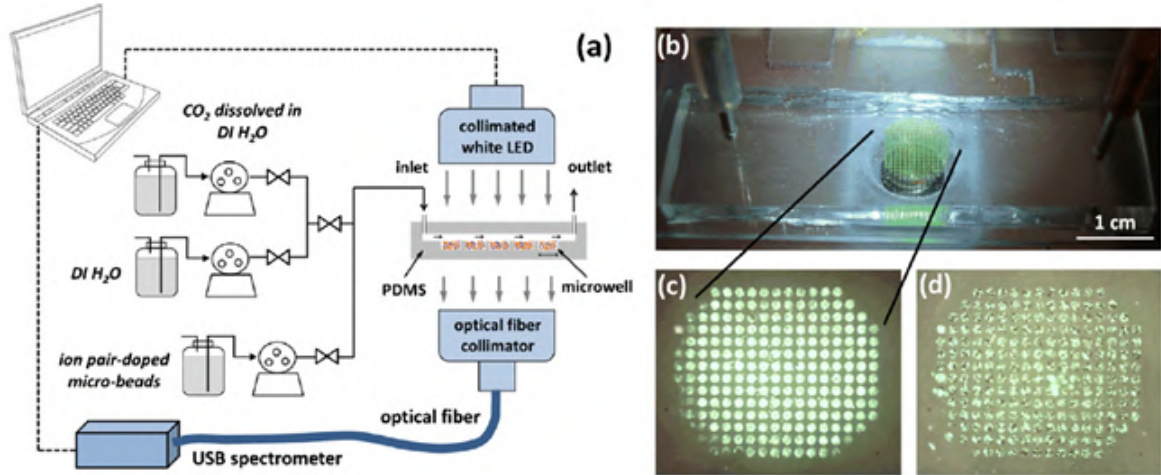


Figura 40 – Configuração experimental: (a) representação esquemática da matriz de sensores de micropoços incorporados em um dispositivo microfluídico; configuração optoeletrônica também é mostrada. (b) matriz de microesferas dopadas com pares de íons embutidas no dispositivo microfluídico com canais de entrada e saída; (c) matriz composta por microesferas dopadas com pares de íons à base de piranina; (d) conjunto misto composto por microesferas dopadas com par de íons à base de piranina ou cresol vermelho. As micrografias foram feitas sob irradiação com LED verde. Adaptado de (ZILBERMAN; AMERI; SONKUSALE, 2014).

O mecanismo químico básico do sistema é fundamentado na reação entre o CO_2 dissolvido e o cátion quaternário de amônio do par de íons que leva à protonação da molécula do corante, resultando em uma alteração nas suas propriedades de absorvância. A Equação 5.54 demonstra o mecanismo que permite a detecção de CO_2 pelo dispositivo proposto onde: Q^+ é o cátion quaternário de amônio, D^- é corante halocrômico desprotonado; HD é o corante halocrômico protonado; e x é o número de moléculas de água da solvatação. A reação do CO_2 dissolvido com a água de solvatação forma ácido carbônico, que forma bicarbonato de amônio quaternário e causa protonação do corante halocrômico, alterando suas propriedades ópticas, que podem ser detectadas calorimetricamente ou por medição de fluorescência. A sensibilidade altamente seletiva do material de detecção desenvolvido ao CO_2 dissolvido é provavelmente atribuída ao caráter único das interações entre os pares de íons halocrômicos e as microesferas de troca iônica. Uma representação esquemática do mecanismo de detecção é mostrada na Figura 41, onde um micro-cordão de troca iônica dopado com o par de íons à base de piranina é mostrado. De um modo geral, os materiais de troca iônica são substâncias insolúveis contendo íons frouxamente retidos que podem ser trocados com outros íons em uma solução. É importante ressaltar que essas trocas ocorrem sem nenhuma alteração física no material da troca iônica ou na troca de íons. Como resultado, os pares de íons absorvidos

ionicamente ainda são funcionais, mas impedidos de serem lavados (devido à interação iônica entre a molécula de corante com carga negativa e os grupos funcionais positivos do material de troca iônica). A estrutura reticulada aberta das esferas de troca iônica fornece uma propriedade única de intumescimento, enquanto em contato com a água, e permite que os analitos (como o CO_2 dissolvido) se difundam efetivamente dentro do material. A alta fração superfície-volume da vantagem adicional, uma vez que permite obter alta carga de pares de íons nas microesferas (o tamanho das microesferas é de 40 – 80 μm)(ZILBERMAN; AMERI; SONKUSALE, 2014).

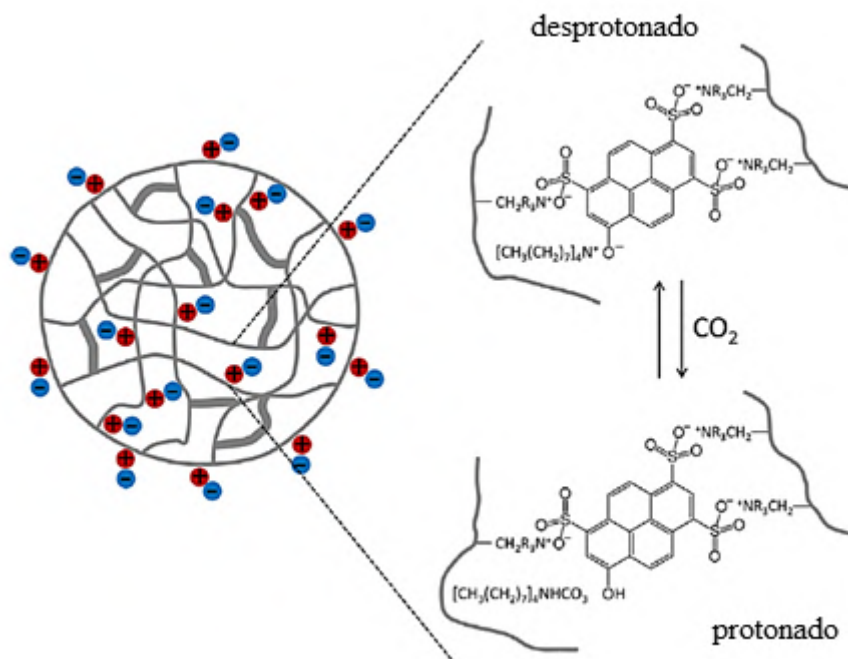


Figura 41 – Mecanismo químico da detecção. É mostrado o par de íons à base de corante piranina desprotonado e cátion *tetraoctylammonium*. Adaptado (ZILBERMAN; AMERI; SONKUSALE, 2014).

Devido suas várias vantagens: o conjunto de sensores está em contato direto com amostras líquidas e não é necessário revestimento hidrofóbico; a lavagem do material sensor é impedida; e o sensor pode ser facilmente alterado para detecção de outros analitos dissolvidos. O dispositivo inovador apresentado no trabalho de (ZILBERMAN; AMERI; SONKUSALE, 2014), o qual está fundamentado na capacidade química dos materiais halocrômicos de mudarem de cor devido a composição do meio, substitui métodos convencionais como a detecção de CO_2 pela absorção no infravermelho ou a medição eletroquímica utilizando o eletrodo Severinghaus. Pois, embora a espectroscopia de infravermelho forneça tempos de resposta rápidos e alta precisão, ela é volumosa e cara. Além disso, devido à sua desvantagem inerente à forte interferência do vapor de água, a espectroscopia de infravermelho é adequada apenas para a fase gasosa. As

desvantagens do eletrodo de Severinghaus são: a necessidade de uma membrana permeável a gases; o eletrodo de CO_2 utilizado ter um tempo de resposta relativamente longo; e o eletrodo de pH que é inerente ao equipamento não poder ser facilmente miniaturizado para ser utilizado em estudos biológicos *in vivo*. Outras técnicas para detecção de CO_2 , como cromatografia gasosa (GS) e espectrometria de massa (MS), também são superadas por este dispositivo, pois elas podem fornecer alta precisão, mas requerem equipamentos muito mais volumosos, complexos e caros. Assim, o sensor desenvolvido no trabalho de (ZILBERMAN; AMERI; SONKUSALE, 2014) pode ser aplicado em vários campos, incluindo, mas não limitado a, ciência da vida, medicina, biotecnologia, meio ambiente, agricultura, monitoramento ambiental, segurança e indústria de alimentos.

Outro grupo de quimiocrômico bastante utilizado para sensores são os gasocrômicos. Uma aplicação importante dos dispositivos gasocrômicos baseados em MoO_3 e WO_3 é na detecção de vazamentos de hidrogênio, alterando a cor de transparente para azul escuro. Em relação ao óxido de molibdênio, os átomos de hidrogênio se intercalam em MoO_3 , formando $H_x MoO_3$, que se decompõe em $MoO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ com uma rápida redução de Mo^{6+} nos estados de Mo^{5+} e na formação lenta e simultânea do estado Mo^{4+} . O oxigênio tem uma maior eletronegatividade quando comparado ao hidrogênio. Portanto, a maioria dos óxidos binários de *metal - d* é mais estável que os híbridos correspondentes. Quando expostos a misturas gasosas com hidrogênio, a maioria dos metais de transição forma óxidos binários. O hidrogênio pode intercalar-se em óxidos metálicos atuando como doador ou aceitador de elétrons, induzindo uma variação nas propriedades ópticas e elétricas do material, formando bronze de molibdênio, $H_x Mo_x^{5+} Mo_{(1-x)}^{6+} O_3$. Os átomos de hidrogênio ocupam locais nas lacunas de Van Der Waals entre as camadas duplas do MoO_6 octaedro e os locais entre camadas. Isso resulta em um pequeno aumento no volume celular e na distorção da rede, alterando a simetria geral do cristal de ortorrômbico para monoclinico (Figura 42) (NUNES *et al.*, 2019).

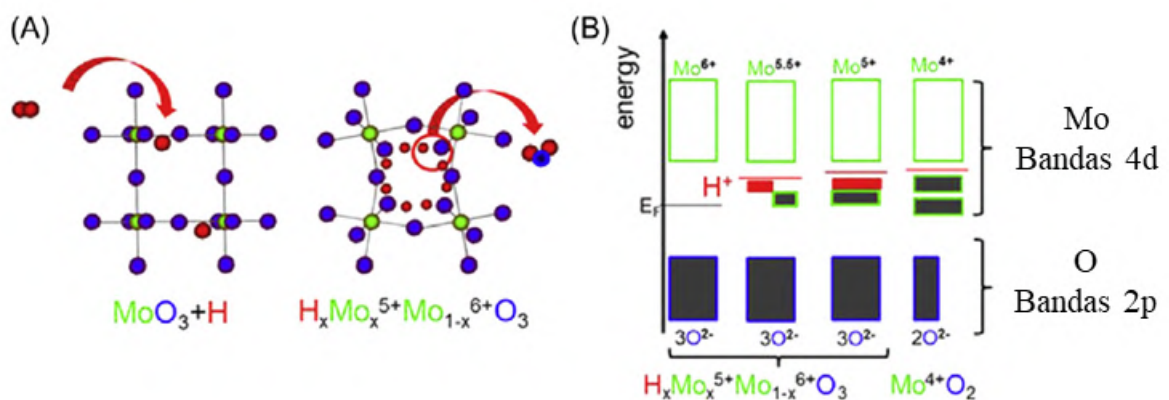


Figura 42 – (A) Estrutura cristalina simplificada de MoO_3 e bronze de hidrogênio; (B) diagrama de bandas de energia. Adaptado de (NUNES *et al.*, 2019).

Como descrito anteriormente, o WO_3 também é um óxido metálico com propriedades gasocrômicas. A redução de gases, como H_2 , H_2S e NH_3 , aumentará a condutividade da superfície do WO_3 criando vagas de oxigênio e resultará em alterações de cor. Gases oxidantes, como O_3 , NO_2 e também CO_2 , reduzirão o número de vagas, resultando em um material mais transparente, com redução na condutividade. O WO_3 produzido por ablação a laser ativada por Pd e uma camada que é opticamente comutável de um estado alvejante (incolor) para um estado azul escuro, quando exposto ao gás H_2 . Esse processo é completamente reversível, substituindo o H_2 pelo O_2 . A mudança de cor é atribuída à intercalação de H_2 com uma rede WO_3 que promove a formação de pequenos polarons como estado de quasipartícula. O hidrogênio pode ser usado como combustível limpo em transportes e em aplicações domésticas, sendo um gás incolor, inodoro e insípido. Queima de forma limpa, sem liberar gases perigosos ou gases de efeito estufa. Um sensor WO_3/H_2 quimocrômico pode ser usado para a seleção de algas verdes mutantes específicas que produzem gás H_2 enquanto toleram altos níveis de presença de O_2 . Um exemplo são as *Chlamydomonas* (Figura 43) que são adaptadas à anaerobiose no escuro e, quando iluminadas, produzem H_2 que é detectado por um sistema Pd/WO_3 que fica azul. A seleção dessas algas permitirá o desenvolvimento da produção de biohidrogênio sob os níveis atmosféricos de O_2 (NUNES *et al.*, 2019).

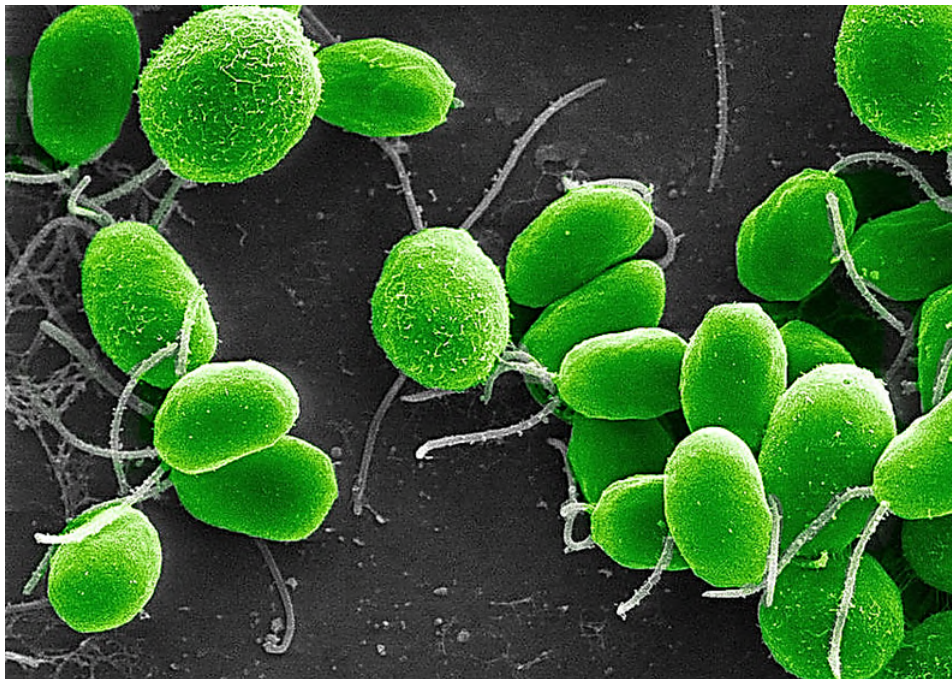


Figura 43 – *Chlamydomonas reinhardtii* – sistema modelo de recursos energéticos alternativos. A biologia vegetal e a biotecnologia tornam-se extremamente importantes com os desafios de: alimentação da população mundial; mudança climática global; e recursos energético limitados como combustíveis fósseis. Adaptado de (WECKWERTH, 2016).

A seção foi iniciada mostrando a perspectiva das diversas aplicações dos materiais

inteligentes e devido ao contexto deste trabalho tratou-se aqui apenas dos materiais inteligentes que mudam de cor em função de um estímulo químico. Aconselha-se aos leitores interessados em ampliar seus conhecimentos neste tipo de tecnologia a leitura completa dos livros: *Materials that Change Color*, de (FERRARA; BENGISU, 2014); *Smart Materials and Structures: New Research*, de (REECE, 2006); e *Smart Materials and New Technologies*, de (ADDINGTON; SCHODEK, 2005).

6 CONCLUSÕES

Abordando os sistemas de energia através de seus possíveis graus de liberdade o desenvolvimento do trabalho inicia com uma descrição das energias possíveis para partículas a partir da mecânica clássica e seguindo a complexidade de cada sistema. O primeiro sistema analisado foi uma partícula em que toda sua massa está em um ponto e para essa partícula obteve-se que sua energia total estava relacionada apenas aos seus movimentos de translação. Em seguida, analisou-se um caso em que a partícula anterior ganhou volume a onde sua massa pôde se distribuir e conferiu à partícula energia rotacional, além da translacional. A partir do ganho de volume o que era partícula foi denominado como um *corpo rígido*. O último caso estudado pela mecânica clássica é a possibilidade do *corpo rígido* ter sua estrutura deformada. A partir dessa consideração obteve-se que a energia total do *corpo rígido* passou a ser a somatória de suas energias de translação, rotação e vibração.

Em uma ordem crescente na complexidade do sistema o próximo caso a ser estudado seria o próprio átomo. Então, para uma melhor descrição das energias nos sistemas atômicos foi descrito também quais seriam os graus de liberdade e as energias a eles relacionados na mecânica quântica. Dessa maneira, após uma explicação sobre operadores e funções de onda o trabalho seguiu utilizando as representações de Schrödinger para descrever os possíveis estados de energia para a matéria à nível quântico. Neste contexto, o primeiro caso estudado foi o de um sistema idealizado onde tem-se um átomo e sua energia total é uma soma das transições eletrônicas e dos movimentos de vibração e rotação (considerados independentes um do outro neste caso). Posteriormente, sistemas mais complexos foram estudados considerando átomos com muitos elétrons e estruturas com muitos átomos. Observou-se neste aspecto que devido a ferramenta da mecânica estatística quântica o estudo de sistemas com muitos átomos torna-se mais simples (ou menos complexo) que o estudo da energia em sistemas moleculares.

Após o desenvolvimento da seção de física-matemático foi realizado uma descrição físico-química dos mecanismos que conferem cor em diferentes sistemas da natureza. Organizada de forma crescente de complexidade a seção é iniciada com as cores em sistemas compostos por átomos em uma explicação das cores: em chamas durante testes analíticos de identificação de sais; e da coloração de relâmpagos. Onde se obteve que ambos são fenômenos associáveis e que suas colorações ocorrem devido a absorções e emissões atômicas de energia. Na sequência, foi estudado as cores em sistemas moleculares onde se obteve que as cores no céu e nas nuvens são efeito do mecanismo de espalhamento da luz visível emitida pelo sol. E para sistemas moleculares mais complexos, foi estudado as cores em sistemas biológicos, onde descreveu-se o mecanismo da bioluminescência e se adicionou trabalhos recentes que completaram o estudo sobre a emissão de luz por animais. Em seguida, foi estudado as cores em estruturas sólidas

onde foi possível compreender que a incandescência e o brilho dos metais são características atribuídas a esses tipos de materiais devido as suas ligações químicas que são compostas por átomos em ligações muito próximas que geram “elétrons deslocalizados”. E para finalizar a seção foi apresentado aplicações tecnológicas onde foi possível perceber que é vasta a área de estudo dos materiais que mudam suas características físico-químicas induzidos pelo meio. Mostrando a grande importância do estudo e do entendimento da relação entre a matéria e sua coloração em diferentes sistemas.

Referências

- ABRAHAMSON, E. W. *et al.* **Photochemistry of Vision**. 1. ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1972. v. 7 / 1. 848 p. (Handbook of Sensory Physiology, v. 7 / 1). ISBN 978-3-642-65068-0. Disponível em: <https://www.springer.com/gp/book/9783642650680http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-65066-6>.
- ADDINGTON, Michelle; SCHODEK, Daniel. **Smart Materials and New Technologies**. [S.l.]: Architectural Press, 2005. 254 p. ISBN 0 7506 6225 5.
- ALVARENGA, Luciano (Universidade dos Vale do Rio dos Sinos). **Efeito Fotoelétrico**. 2019. 11–12 p. Disponível em: https://lief.if.ufrgs.br/pub/cref/n25{_}Alvarenga/corpo{_}neg.
- ALVES, Liria. **Parafina**. 2019. 1–3 p. Disponível em: <https://educador.brasilecola.uol.com.br/estrategias-ensino/parafina.htm>.
- ALVES, Nilton Pereira. **Tabela Periódica - Guia dos Elementos**. 2010. 1–8 p. Disponível em: <https://www.quimlab.com.br/guiadoselementos/ferro.htm>.
- ATIKINS, PETER. **WHAT IS CHEMISTRY?** First edit. Great Clarendon Street, Oxford, OX2 6DP: Oxford University Press, 2013. 133 p. ISBN 0199683980,9780199683987.
- AZEVEDO, Rayane. **Nascer do sol no Chapadão de Pipa**. 2019. 21 p. Disponível em: <http://azwanderlust.com/blog/nascer-do-sol-no-chapadao-de-pipa-rn/>.
- BAKER, M.B. ELECTRICITY IN THE ATMOSPHERE | Lightning. In: **Encyclopedia of Atmospheric Sciences**. Elsevier, 2015. v. 3, p. 14–19. ISBN 9780123822260. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123822253004771>.
- BALL, W. David (Cleveland State University). **Físico-Química**. Cleveland: THOMPSON, 2005. I. 449 p. ISBN 9788522104178.
- BARBOSA, Gleisa Pitareli. **Química Analítica: Uma Abordagem Qualitativa e Quantitativa**. 1ª. ed. São Paulo: Saraiva, 2014. 145 p. ISBN 978-85-365-2017-9.
- BERNARDES, Luana. **Termosfera**. 2017. 10 p. Disponível em: <https://www.todoestudo.com.br/geografia/termosfera>.
- BLINDER, S. M.; HOUSE, J. E. **Mathematical Physics in Theoretical Chemistry**. [S.l.: s.n.], 2018. 423 p. ISBN 9780128136515.
- BRAXMEIER, Hasns. **Montanhas**. 2019. 4 p.
- CARLOS, Rose Maria. A aplicação da fotoquímica inorgânica nas diversas áreas da ciência. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1686–1694, 2007. ISSN 0100-4042. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci{_}arttext{\&}pid=S0100-40422007000700036{\&}lng=pt{\&}nrm.
- CATORZE, Goretí. Laser: Fundamentos e indicações em dermatologia. **Medicina Cutanea Ibero-Latino-Americana**, v. 37, n. 1, p. 5–27, 2009. ISSN 02105187.

- CHIBENI, Silvio Seno. **O surgimento da física quântica**. Campinas: Departamento de Filosofia - UNICAMP, 2008. 1–8 p. Disponível em: <https://www.unicamp.br/~chibeni/textosdidaticos/fisquantica.p>.
- CONTI, Elena; FRANKS, Nick P; BRICK, Peter. Crystal structure of firefly luciferase throws light on a superfamily of adenylate-forming enzymes. **Structure**, v. 4, n. 3, p. 287–298, mar 1996. ISSN 09692126. Disponível em: <papers2://publication/uuid/28F48494-1692-4605-A7D1-3FED6E0C74C6https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0969212696000330>.
- CRONE, Robert A. **A History of Color: The Evolution of Theories of Lights and Color**. [S.l.]: Kluwer Academic Publishers, 1999. 282 p. ISBN 978-94-015-3941-8.
- Darius, Skusevich, Petras Matikas (Ed.). **COLOR PERCEPTION: PHYSIOLOGY, PROCESSES AND ANALYSIS**. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2010. 300 p. ISBN 978-1-60876-077-0.
- DAVSON, Hugh. **Physiology of the Eye**. Fourth edi. London: [s.n.], 1980. 644 p. ISBN 0122067452.
- DEMAS, J.N.; DEMAS, S.E. Luminescence. In: **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**. Elsevier, 2014. p. 1–36. ISBN 9780124095472. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780124095472110005>.
- DEMTRÖDER, Wolfgang. **Atoms, Molecules and Photons**. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. 1–571 p. ISBN 3-540-20631-0. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/3-540-32346-5>.
- DIAS, Silvio Luis Pereira *et al.* **Química Analítica: Teoria e Práticas Essenciais**. Porto Alegre: Bookman, 2016. 382 p. ISBN 978-85-8260-391-8.
- ENGEL, Thomas. **Quantum Chemistry and Spectroscopy**. #. [s.n.], 2012. 528 p. ISBN 978-0321766199. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/3-540-32346-5>.
- EWING, Galen W. **Métodos Instrumentais de Análise Química**. 16. ed. [S.l.]: Edgar Blücher Ltda, 2019. 311 p. ISBN 978-85-212-0126-7.
- FENOLIO, Danté. **Bioluminescent Railroad Worm**. 2019. 1–2 p. Disponível em: <https://www.sciencesource.com/archive/Bioluminescent-Railroad-Worm-SS2440456.html>.
- FERNANDES, Thamyris. **13 imagens que revelam como os animais enxergam o mundo**. 2017. 15 p. Disponível em: <https://segredosdomundo.r7.com/13-imagens-que-revelam-como-os-animais-enxergam-o-mundo/>.
- FERRARA, Marinella; BENGISU, Murat. **Materials that Change Color**. Cham: Springer International Publishing, 2014. (SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology). ISBN 978-3-319-00289-7. Disponível em: <http://www.amazon.com/exec/obidos/redirect?tag=citeulike07-20&path=ASIN/3319002899http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-0029>.
- FRIDMAN, Alexander (Drexel University). **Plasma Chemistry**. 1. ed. Cambridge: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 2008. 1022 p. ISBN 978-0-521-84735-3.

FROMHOLD, Albert Thomas. **Quantum Mechanics**. [S.l.]: Elsevier Science, 2003. 359–408 p.

GAMOW, George. **O incrível mundo da física moderna**. 3. ed. [S.l.]: Biblioteca ciência moderna, 1980. v. 20. 200 p.

GAMOW, George (University of Colorado; CLEVELAND, John M. **Foundations and Frontiers**. New Delhi: rentice-Hall of India, 1963. 571 p.

GORZONI, Priscila. **Quais as cores que os cães enxergam?** 2013. Disponível em: <https://www.farejadordecaes.com.br/2013/12/quais-as-cores-que-os-caes-enxergam/>.

GRACETTO, Augusto César; HIOKA, Noboru; FILHO, Ourides Santin. Combustão, Chamas e Teste de Chama para Cátions: Proposta de Experimentos. **Química Nova na Escola**, v. 23, p. 43–48, 2006.

GRIMM, Alice MArlene. **Meteorologia básica**. 1999. 5 p. Disponível em: <https://fisica.ufpr.br/grimm/aposmeteo/>.

GRUBER, David F. *et al.* Biofluorescence in Catsharks (Scyliorhinidae): Fundamental Description and Relevance for Elasmobranch Visual Ecology. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group, v. 6, n. January, p. 1–16, 2016. ISSN 20452322. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/srep24751>.

GUIBAL, Christophe R C; DRESP, Æ Birgitta. Interaction of color and geometric cues in depth perception : When does “ red ” mean “ near ”? p. 30–40, 2004.

GUNTHER, Leon. **The Physics of Music and Color**. New York, NY: Springer New York, 2012. v. 53. 1–30 p. ISSN 1098-6596. ISBN 978-1-4614-0556-6. Disponível em: https://www.cambridge.org/core/product/identififer/CBO9781107415324A009/type/book{_}parthttp://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-055.

GUYS, Hello. **Como as flores são vistas pelas abelhas**. 2016. 23–25 p. Disponível em: <https://culturamente.wordpress.com/2016/06/02/pratica-como-as-flores-sao-vistas-pelas-abelhas/>.

HERTEL, Ingolf V.; SCHULZ, Claus-Peter. **Atoms, Molecules and Optical Physics - Molecules and Photons - Spectroscopy and Collisions**. [S.l.: s.n.], 2015. v. 2. 728 p. ISBN 9783642543128.

HERTEL, Peter. **Quantum Theory and Statistical Thermodynamics**. Cham: Springer International Publishing, 2017. 213 p. (Graduate Texts in Physics). ISSN 1098-6596. ISBN 978-3-319-58594-9. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-58595-6>.

HUBEL, David H. **Eye, Brain, and Vision**. [S.l.: s.n.], 1995. 203 p.

JOSÉ, Mulser. **Daltonismo e a visão das cores**. 2019. 1–5 p. Disponível em: <http://www.portaldaoftalmologia.com.br/noticias/235-cientistas-criam-retina-a-partir-de-celulas-tronco-embrionarias-sp-770856453>.

KALYANI, N. Thejo; SWART, Hendrik; DHOBLE, S.J. Luminescence. In: **Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)**. Kattie was. Elsevier, 2017. p. 1–37. ISBN 9781437778236. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081012130000011>.

KATO, Dai-Ichiro. Firefly Luciferase as Biocatalysts. In: **Future Directions in Biocatalysis**. Second edi. Elsevier, 2017. p. 149–171. ISBN 9780444637437. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63743-7.00008-1><https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444637437000081>.

KINOSHITA, Shuichi. **STRUCTURAL COLORS IN THE REALM OF NATURE**. [S.l.: s.n.], 2008. 367 p. ISBN 9789812707833.

KLEBER, Antares *et al.* **As cores do céu**. 2. ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 2011. 30 p.

LAGO, Gabriela; IGOR, Pedro. **Pôr do sol em Palmas encanta moradores pela exuberância**. 2019. 1–23 p. Disponível em: <http://g1.globo.com/to/tocantins/noticia/2016/05/por-do-sol-em-palmas-encanta-moradores-pela-exuberancia.html>.

LI, Jiangtian; CHU, Deryn. Energy band engineering of metal oxide for enhanced visible light absorption. In: **Multifunctional Photocatalytic Materials for Energy**. Elsevier, 2018. p. 49–78. ISBN 9780081019788. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101977-1.00005-3><https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081019771000053>.

LOUREDO, Paula. **A visão é um dos cinco sentidos, e os olhos são os órgãos responsáveis por esse sentido tão importante para os animais vertebrados**. 2019. 1–2 p. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/oscincosentidos/visao.htm>.

Luz Silva, Ronaldo da. **Entenda a Química da Vela**. 2011. 1–4 p. Disponível em: <https://quimicaensinada.blogspot.com/2011/11/entenda-quimica-da-vela.html>.

MACISAAC, Dan; KANNER, Gary; ANDERSON, Graydon. Basic physics of the incandescent lamp (lightbulb). **The Physics Teacher**, v. 37, n. 9, p. 520–525, 1999. ISSN 0031-921X.

MARIN, Norman; BUSZKA, Jeffrey; MILLER, Larry S. **Alternate Light Source Imaging: Forensic Photography Techniques**. [S.l.: s.n.], 2013. 1–96 p. ISBN 9781455777624.

MARTINS, Guilherme B.C.; SUCUPIRA, Renata R.; SUAREZ, Paulo A.Z. A Química e as Cores. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1508–1534, 2015. ISSN 19846835.

MAYERS, Kyle. **Shedding more light on bioluminescence**. 2016. 1–8 p. Disponível em: <http://moocs.southampton.ac.uk/oceans/2016/10/16/shedding-more-light-on-bioluminescence/>.

MCCLARIN, Jim. **Pyrophorus**. 2015. Disponível em: <https://www.flickr.com/photos/36494393@N00/16645974929>.

MCELROY, W. D.; DELUCA, Marlene. THE CHEMISTRY AND APPLICATIONS OF FIREFLY LUMINESCENCE. In: **Bioluminescence and Chemiluminescence Basic Chemistry and Analytical Applications**. California, San Diego: Academic Press, 1980. cap. 4, p. 183–189.

MEDEIROS, Miguel. **Fogos de Artifício – A química de como funcionam**. 2019. 4–7 p. Disponível em: <https://quiprocura.net/w/2019/06/20/fogos-de-artificio-a-quimica-de-como-funcionam/>.

Michael F. Land, Dan-Eric Nilsson. **Animal Eyes**. Second edi. New York: Oxford University Press Inc., New York ©, 2012. 291 p. ISBN 978-0-19-958113-9.

- MIRANDA, Thiago. **O mundo da física: incandescência**. 2019. 1–25 p. Disponível em: <http://o-mundo-da-fisica.blogspot.com/>.
- MONTALVÃO, Alberto. **Toda cobra é cega? Conheça como as cobras “enxergam” por meio de seus sentidos**. 2019. 1–21 p. Disponível em: <https://diariodebiologia.com/2015/12/toda-cobra-e-cega-conheca-como-as-cobras-enxergam-por-meio-de-seus-sentidos/>.
- NASSAU, Kurt. **The Physics and Chemistry of Color: The Fifteen Causes of Color**. New York: John Wiley e Sons, Inc., 1983. 485 p. ISBN 0-47108677604.
- NASSAU, Kurt. The Physics and Chemistry of Color: the 15 Mechanisms. In: SHEVELL, Steven K. (Ed.). **THE SCIENCE OF COLOUR**. 2. ed. Elsevier, 2003. cap. 7, p. 258. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1478-4408.1895.tb00073.x>.
- NUNES, Daniela *et al.* Chromogenic applications. In: **Metal Oxide Nanostructures**. Elsevier, 2019. p. 103–147. ISBN 9780128115121. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128115121000047>.
- OHLWEILER, Otto Alcides. **Curso De Química Teórica**. 3. ed. Porto Alegre: Editora Globo, 1974. v. 1. 301 p.
- ONDAS, Eletromagnéticas. **Ondas Eletromagnéticas**. 2019. 2019 p. Disponível em: <https://www.educamaisbrasil.com.br/enem/fisica/ondas-eletromagneticas>.
- PARENTE, F. A. G.; SANTOS, A. C. F. dos; TORT, A. C. Os 100 anos do átomo de Bohr. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 35, p. 1–8, 2013. Disponível em: www.sbfisica.org.br.
- PARK, Hyun Bong *et al.* Bright Green Biofluorescence in Sharks Derives from Bromo-Kynurenine Metabolism. **iScience**, Elsevier Inc., v. 19, p. 1291–1336, 2019. ISSN 25890042. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.isci.2019.07.019>.
- PAULING, Linus; WILSON, Edgar Bright. **Introduction to quantum mechanics : with applications to chemistry**. [S.l.]: McGraw-Hill Book, 1935. 2–3 p.
- PAVIA, Donald L. *et al.* **Introdução à Espectroscopia**. segunda ed. [S.l.]: CENGAGE Learning, 2015. 738 p. ISBN 9788582602324.
- PENA, Rodolfo F. Alves. **Neblina. Como se forma a neblina?** 2019. 1–4 p. Disponível em: <https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/geografia/neblina.htm>.
- PERDOMO, Annie. **Ouro em Bruto**. 2016. 1–9 p. Disponível em: <https://www.joya.life/pt-br/blog/cochano-ouro-em-bruto/>.
- POPLAVKO, Yuriy M. Metals. In: **Electronic Materials**. Elsevier, 2019. p. 165–220. ISBN 9780128157800. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128157800000050>.
- PRÄS, Alberto Ricardo. **Óptica: a cor do céu**. 2002. 1 p.
- Pye, J. David (Queen Mary, University of London). **Polarised Light in Science and Nature**. IOP Publishing, 2001. 133 p. ISBN 9780429187216. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781420033687>.

RAGHAVAN, Vasudevan (Department of Mechanical Engineering/ Idinan Institute of Technology). **Combustion Technology Essentials of Flames and Burners**. John Wiley. Madras, INDIA: [s.n.], 2016. 242 p. ISBN 9781119241782.

RAKOV, Vladimir A. Triggered Lightning. In: BETZ, Hans Dieter; SCHUMANN, Ulrich; LAROCHE, Pierre (Ed.). **Lightning: Principles, Instruments and Applications**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2008. cap. 2, p. 34. ISBN 978-1-4020-9078-3. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4020-9079-0>.

REECE, Peter L. **Smart Materials And Structures: New Research**. [S.l.]: Nova Science Publishers, Inc., 2006. 304 p. ISBN 9781616681180.

Rodrigues, Ana Filipa Simões. Domingues, José Paulo. Santos, Fernando. **Imagem de fundo ocular : Análise comparativa de técnicas e de novas tecnologias no diagnóstico oftalmológico da retina – Aplicação Clínica**. 99 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade de Coimbra, 2016.

ROGERS, Kara. **THE EYE THE PHYSIOLOGY OF HUMAN PERCEPTION**. 1st editio. ed. New York: Britannica Educational Publishing, 2010. 250 p.

ROSA, Júlio; GAUTO, Marcelo; GONÇALVES, Fábio. **Química Analítica: práticas de laboratório**. Porto Alegre: Bookman, 2013. 126 p. ISBN 978-85-65837-70-5.

ROTH, Klaus. Chemistry of the Christmas Candle. **Chem Views Magazine**, v. 1, p. 1–8, 2011.

SABA, Marcelo M F (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais). A Física das Tempestades e dos Raios. **Física na Escola**, v. 2, p. 19–22, 2001.

SALICIO, Claudio Ubirajara; CASTRO, Pedro Arthur Augusto. **O Espectro eletromagnético e as interações de cada faixa espectral com a matéria**. 2016. 9 p. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/mod/resource/view.php?id=957521>.

SANTANA, Genilson Pereira; PEREIRA, Santana Genikele. **Cromo**. 2012. 9–12 p. Disponível em: <http://clubedaquimica.com/index.php/2018/05/19/cromo/>.

SANTOS, Luiz Ricardo dos. **Cobre**. 2019. 3–5 p. Disponível em: <https://www.infoescola.com/elementos-quimicos/cobre/>.

SCHUSTER, Gary B.; SCHMIDT, Steven B. ACTIVATED CHEMILUMINESCENCE OF DIMETHYLDIOXETANONE. In: **Bioluminescence and Chemiluminescence: Basic Chemistry and Analytical Applications**. Illinois: Academic Press, 1981. p. 6.

SHIMOMURA, Osamu. **Bioluminescence - Chemical Principles and Methods**. Woods Hole, Massachusetts: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2006. 59–63 p. ISBN 9789812773647. Disponível em: <http://ebooks.worldscinet.com/ISBN/9789812773647/9789812773647.html>.

SILVA, Joe. **Fascinating facts about the Lampyridae also known as the firefly – or “My 40 year friendship with the lightning bug”**. 2016. 3 p. Disponível em: <https://www.newbedfordguide.com/fascinating-facts-firefly/2016/07/05>.

SILVA, José. **Sol do meio dia**. 2019. 3 p. Disponível em: <https://www.pexels.com/pt-br/foto/sol-do-meio-dia-1930382/>.

- SINCLAIR, Ian R. Light and associated radiation. **Sensors and Transducers**, p. 53–86, 2001.
- SOULA, Serge. **Lightning and precipitation**. [S.l.: s.n.], 2009. 447–463 p. ISBN 9781402090783.
- SOUSA, Luciano Nunes de. **Céu azul, nuvens branquinhas**. 2019. 1 p. Disponível em: <https://olhares.sapo.pt/ceu-azul-nuvens-branquinhas-foto7837507.html>.
- SOUTO, Ana Lúcia. **O espectro eletromagnético**. 2019. 2019 p. Disponível em: <https://pt.khanacademy.org/science/9-ano/materia-e-energia-9-ano/ondas-eletromagneticas/a/o-espectro-eletromagnetico>.
- SOUZA, Lívia Alves. **Química Presente nos Fogos de Artifício**. 2019. 1–2 p. Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/quimica/quimica-presente-nos-fogos-artificio.htm>.
- STRINGASCI, Mirian Denise (Universidade De São). **A Radiação do Corpo Negro e sua Influência sobre os Estados dos Átomos**. São Carlos: [s.n.], 2011. 6 p. Disponível em: <http://www.ifsc.usp.br/~strontium/Teaching/Material2011-1SF15774Mecanicaquantica/Seminario-Mirian-Radiacaodocorponegro.p>.
- TEIXEIRA, Patrícia. **Cinzas do vulcão Calbuco colorem o pôr do sol no interior de São Paulo**. 2019. 1–16 p. Disponível em: <http://g1.globo.com/sp/campinas-regiao/noticia/2015/04/cinzas-do-vulcao-calbuco-colorem-o-por-do-sol-no-interior-de-sao-paulo.html>.
- TEJEDA, David Vargas; CARMEN, Víctor Meza. **¿Luz en las profundidades del océano? Un descubrimiento para la biomedicina**. 2014. 1–5 p. Disponível em: <https://www.sabermas.umich.mx/archivo/articulos/307-numero-36/557-luz-en-las-profundidades-del-océano-un-descubrimiento-para-la-biomedicina.html>.
- VALBERG, Arne. **Light Vision Color**. [S.l.]: Wiley-Blackwell, 2005. 474 p. ISBN 0470849029.
- VIVIANI, Vadim R. *et al.* Orfelia-type luciferin and its associated storage protein in the non-luminescent cave worm *Neoditomyia* sp. (Diptera: Keroplatidae) from the Atlantic rainforest: biological and evolutionary implications. **Photochemical and Photobiological Sciences**, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 10, p. 1282–1288, 2018. ISSN 14749092. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/c8pp00207j>.
- VIVIANI, Vadim R.; BECHARA, Etelvino J. H. Um Prêmio Nobel por uma Proteína Brilhante. **Química Nova na Escola**, v. 30, p. 24–26, 2008.
- WECKWERTH, Wolfram. **Chlamydomonas reinhardtii - model system for alternative energy resources**. 2016. 1–13 p. Disponível em: <https://mosys.univie.ac.at/research/topics/clamydomonas-as-energy-resource/>.
- WILSON, Thérèse; HASTINGS, J Woodland. **Bioluminescence: living lights, for living**. Cambridge, Massachusetts: Harvard University Press, 2013. 197 p. ISBN 978- 0- 674- 06716- 5.
- ZILBERMAN, Yael; AMERI, Shideh Kabiri; SONKUSALE, Sameer R. Microfluidic optoelectronic sensor based on a composite halochromic material for dissolved carbon dioxide detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Elsevier B.V., v. 194, p. 404–409, apr 2014. ISSN 09254005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.12.069><https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400513015505>.