

EXPERIMENTO 4 – ABSORÇÃO E EMISSÃO DE LUZ**I. OBJETIVOS**

- Verificar alguns parâmetros que determinam a coloração de uma amostra.
- Diferenciar espectros de emissão de espectros de absorção.
- Observar a emissão de luz característica de certos metais através de testes de chama.

II. INTRODUÇÃO**A) Luz e cor**

As primeiras teorias sobre a natureza da luz e a origem das cores tiveram início na Grécia Antiga, mas a formulação da teoria moderna sobre as cores se deve a Isaac Newton (século XVII). Newton observou que um feixe de luz solar branca se desdobra numa série de feixes de luz de cores diferentes (vermelho, laranja, amarelo, verde, azul e violeta) ao atravessar um prisma. A partir dessa observação pôde concluir que:

- a luz solar branca deve ser constituída por luzes de todas as cores separadas pelo prisma;
- o prisma é capaz de dispersar a luz branca em seus constituintes, que apresentam cores distintas. As luzes de diferentes cores atravessam o material do prisma com velocidades diferentes e, portanto, possuem diferentes ângulos de refração.

A variação do ângulo de refração da luz está diretamente relacionada com a natureza ondulatória da luz incidente. Luz é uma forma especial de energia conhecida como radiação eletromagnética (o nome se deve à associação dos campos elétrico e magnético oscilantes com a radiação). Uma propriedade característica de toda radiação eletromagnética é a frequência de oscilação do campo, ν , que não sofre qualquer modificação em função do meio através do qual se propaga. Entretanto, como a velocidade de propagação de uma onda depende do meio, ocorre uma alteração no comprimento de onda de acordo com a expressão: $\nu_i = \nu \cdot \lambda_i$, onde o subscrito i representa um determinado meio de propagação da onda, ν é a velocidade de propagação da onda, e ν e λ são respectivamente a frequência e o comprimento de onda da radiação eletromagnética.

O índice de refração é definido por:

$$\eta_i = \frac{c}{v_i}$$

onde η é o índice de refração e c e v são as velocidades da luz no vácuo e da onda eletromagnética no meio i , respectivamente.

Quando a radiação passa em ângulo através da interface entre dois meios transparentes que têm diferentes densidades, é observada uma mudança abrupta na direção, ou *refração*, do feixe como consequência da diferença de velocidade da radiação nos dois meios. Quando o feixe passa de um meio menos denso a um mais denso o desvio ocorre em direção à normal, como exemplificado na Fig. 1.

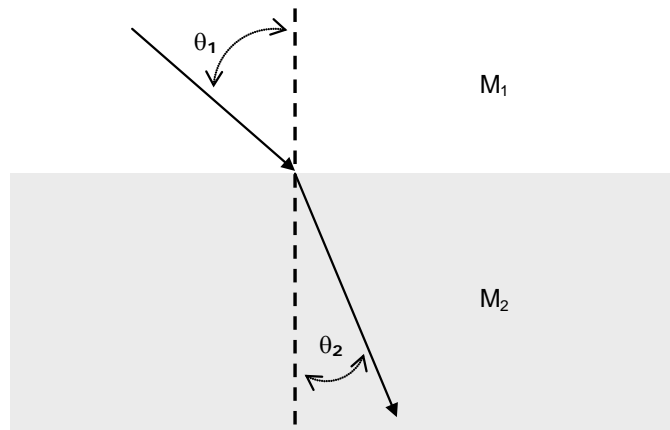


Figura 1. Refração da luz ao passar de um meio menos denso (M_1) a um meio mais denso (M_2). θ_1 e θ_2 são os ângulos do feixe em relação à direção normal (linha pontilhada).

A extensão da refração é dada pela lei de Snell:

$$\frac{\text{sen}\theta_1}{\text{sen}\theta_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{v_1}{v_2}$$

Se M_1 da Fig. 1 é o vácuo, v_1 é igual à c e η_1 é unitário, logo o índice de refração do meio M_2 pode ser obtido obtendo-se θ_1 no vácuo e θ_2 no meio M_2 . Uma vez que não existe uma diferença considerável entre a velocidade da luz no vácuo e no ar os índices de refração podem ser obtidos por conveniência, empregando-se o ar como referência, o índice de refração é então:

$$\eta_2 = \frac{(\text{sen}\theta_1)_{ar}}{\text{sen}\theta_2}$$

A refração da luz é importante, por exemplo, na elaboração de componentes ópticos para obtenção de luz monocromática (nesta experiência, por exemplo, será utilizado um *prisma* para analisar os componentes da luz branca por refração).

B) Alguns aspectos da luz sob o enfoque fotônico

A frequência (s^{-1}) está relacionada com a energia por meio da equação:

$$\Delta E = h\nu = hc \frac{1}{\lambda}$$

onde h ($6,63 \times 10^{-34}$ J.s) é a constante de Planck; c é a velocidade da luz (3×10^8 m.s $^{-1}$) e λ é o comprimento de onda da radiação. Lembrando que 1,0 eV é igual a $1,6022 \times 10^{-19}$ J, a constante de Planck $h = 4,136 \times 10^{-15}$ eV.s. Um elétron-volt (eV) é a energia adquirida por uma partícula com carga elétrica unitária, quando acelerado por uma diferença de potencial de 1 volt.

Pode-se inferir pela equação acima que as cores estão relacionadas com a energia dos fótons, os constituintes da luz. Os fótons podem ter energias extremamente altas (raios cósmicos) ou baixas (ondas de rádio e microondas), sendo que o conjunto ordenado em função da energia constitui o espectro eletromagnético. A porção visível do espectro eletromagnético ocupa apenas uma pequena porção entre 1,7 e 3,1 eV (vide Fig. 1 e Tab. 1). A cor é fundamentalmente um fenômeno subjetivo, resultante do estímulo recebido pelos olhos e interpretado pelo cérebro. A retina contém vários tipos distintos de receptores de cor, ou seja, estruturas que são sensíveis a regiões particulares do espectro visível. O sistema nervoso central interpreta esse estímulo ou combinação de estímulos, que resulta na percepção de uma cor em particular. Seu aparecimento está condicionado, portanto, à existência de dois elementos: a luz (agente de estímulo) e o olho (aparelho receptor).

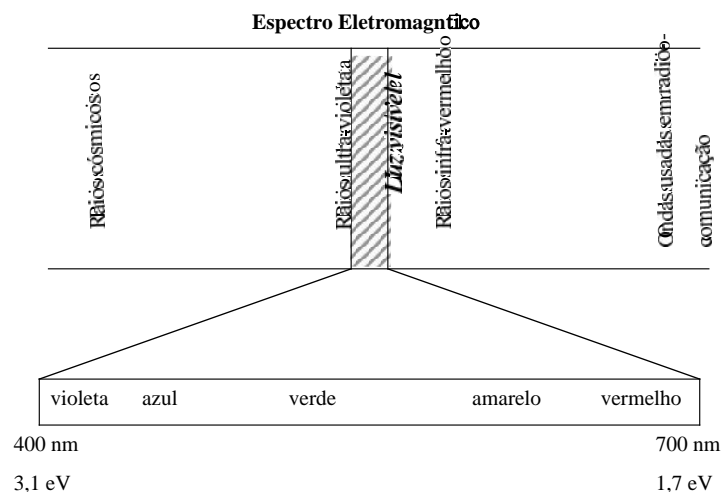


Figura 2. Espectro eletromagnético.

Tabela 1. Correlação entre as cores e faixas de energia dos fótons.

COR	Comprimento de onda (nm)	Largura de banda (nm)	Energia (eV)
vermelho	647,0-700,0	53,0	1,77-1,92
laranja	585,0-647,0	62,0	1,92-2,12
amarelo	575,0-585,0	10,0	2,12-2,16
verde	491,2-575,0	83,3	2,16-2,52
azul	420,0-491,2	71,2	2,52-2,95
violeta	400,0-420,0	20,0	2,95-3,10

Uma fonte que emite fótons de todas as energias da região do visível (1,7 a 3,1 eV ou 400 a 750 nanômetros), é percebida como "branca". O olho é insensível à luz com comprimentos de onda inferiores a 400 nm (região do ultravioleta) para evitar os efeitos perniciosos provocados pela foto degradação das biomoléculas. Essa ação destrutiva das radiações de alta energia (ionizantes) pode provocar danos fatais e são usados para matar microrganismos (por exemplo, as lâmpadas bactericidas de vapor de mercúrio). O cristalino atua como um filtro protetor, retendo os raios luminosos de ondas curtas. Porém, os raios de $\lambda \sim 250$ nm são capazes de cegar se os olhos ficarem muito tempo em exposição. No outro limite, do lado dos raios de ondas longas, a visibilidade cessa por volta de 750 nm, impossibilitando a visão dos raios infravermelhos.

C) Sistemas de cores

C1) Cores pela combinação da luz: Sistema RGB

As cores vermelho, azul e verde da luz são chamadas de cores primárias porque quando misturadas em proporções adequadas, produzem todas as cores do espectro visível (Figura 2). O método de obtenção de cores através das luzes primárias é conhecido como método RGB (red-green-blue) ou método aditivo e é usado na obtenção das imagens de TV, monitores de computador e processos que projetam imagens utilizando luz.

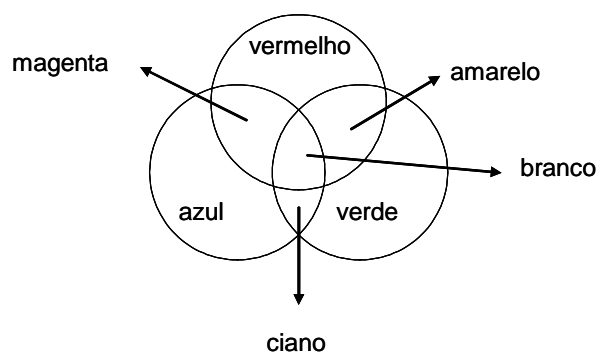


Figura 3. Cores primárias do sistema RGB e fenômeno aditivo.

C2) Interação da matéria com a luz e a geração de cor: absorção de cores e o sistema CMYK

A absorção de energia por átomos e moléculas pode acarretar modificações nessas espécies. A luz visível, em particular, provoca a promoção de elétrons do estado fundamental para estados excitados. Por exemplo, as energias necessárias para promover o elétron do átomo de hidrogênio do nível fundamental ($n=1$) para níveis excitados são maiores que aquelas dos fótons de luz visível. Contudo, a luz visível pode ser usada para promover um elétron no nível $n=2$ para níveis superiores (Série de Balmer). Por isso, diz-se que *a absorção de radiação visível envolve processos eletrônicos*, ou seja, a absorção de luz provoca uma reorganização dos elétrons nos átomos ou moléculas, promovendo-os a estados eletronicamente excitados. Porém, a absorção ou emissão de luz sempre envolve dois estados com energias definidas. Mais especificamente, *somente fótons com energia igual à diferença de energia entre os dois estados envolvidos na transição podem ser absorvidos ou emitidos*. Espécies distintas apresentam espectros de absorção distintos porque a energia dos estados depende da natureza dos átomos e da estrutura de cada molécula. Pelo exposto acima, pode-se inferir que todas as espécies (átomos, moléculas etc.), sejam coloridas ou não, absorvem algum tipo de radiação eletromagnética.

A Fig. 4 mostra um esquema do processo de absorção de luz visível por dois tipos de materiais. Como representado na Fig. 4, a luz branca é a combinação das radiações vermelha, verde e azul na proporção adequada. No caso (a), as radiações correspondentes às cores verde e azul são absorvidas (aniquiladas) enquanto que as demais radiações são refletidas para os nossos olhos e interpretadas em nosso cérebro como a cor vermelha. Por isso, aos nossos olhos o material é vermelho. No caso (b), o material é verde porque ele não absorve a radiação correspondente a essa cor.

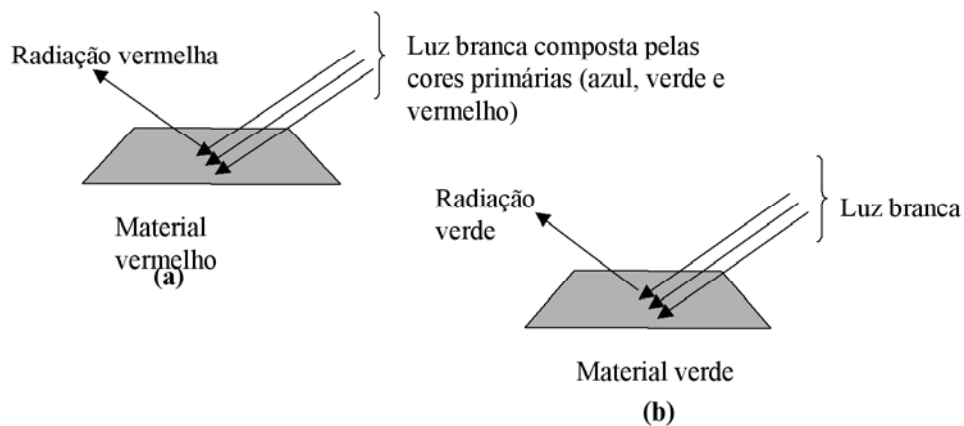


Figura 4. Esquema de absorção e reflexão da luz branca

Se um material absorve somente a radiação azul, as radiações verde e vermelha são refletidas e o cérebro humano interpreta essa combinação como a cor amarela. Juntos o azul e o amarelo "completam" o espectro visível e são, portanto, chamadas de "cores complementares". Newton foi a primeira pessoa a reconhecer essa relação de complementaridade das cores e a organizá-las em um círculo de cores conhecido como **disco de Newton**. Quando duas cores em posições opostas no disco são misturadas em proporções iguais, o resultado é o branco. Na Tabela 2, as cores do disco de Newton são mostradas na forma tabular.

Tabela 2. Cores da luz absorvida e cores complementares.

Comprimento de onda (nm)	Energia (eV)	Cor da luz absorvida	Cor visualizada
400-420	3,10-2,95	violeta	verde-amarelado
420-450	2,95-2,76	violeta-azulado	amarelo
450-490	2,76-2,53	azul	laranja
490-510	2,53-2,43	ciano	vermelho
510-530	2,43-2,34	verde	magenta
530-545	2,34-2,28	verde-amarelado	violeta
545-580	2,28-2,14	amarelo	violeta-azulado
580-630	2,14-1,97	laranja	azul
630-720	1,97-1,72	vermelho	ciano

Diferentes cores podem ser obtidas misturando-se pigmentos, ou seja, substâncias que apresentam diferentes absorções na região do visível do espectro eletromagnético. As três cores primárias dos pigmentos são magenta, ciano e amarelo, este método de obtenção de cores é conhecido como CMYK (Cian-Magenta-Yellow-Key (Black)). Misturando-se as duas cores primárias de pigmentos em quantidades iguais teremos uma cor composta, mas misturando as três cores primárias teremos o preto. Este método, também conhecido como método de subtração de cores da luz branca, é o utilizado para a obtenção de cores em impressões de imagens coloridas em revistas, livros, etc.

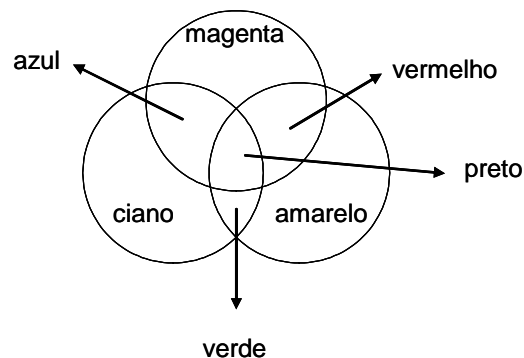


Figura 5. Cores primárias do sistema CMYK e fenômeno subtrativo.

Como vimos acima, o processo de absorção de luz visível (ou na região do ultravioleta próximo) provoca a excitação de elétrons do estado fundamental para outros de maior energia. Geralmente, nesse processo, a energia absorvida pela matéria (átomos, moléculas etc.) é convertida em calor. Contudo, a espécie no estado excitado pode decair para estados de menor energia (inclusive o estado fundamental) emitindo luz visível. A maioria dos materiais que emitem luz visível pode ser classificada considerando-se o mecanismo do processo de emissão de fótons. Vamos abordar dois tipos de fonte de luz: a incandescência e a luminescência.

C3) Cores por emissão atômica ou molecular de luz

A **incandescência** é a emissão de luz proveniente de um material quente ou aquecido. Na lâmpada incandescente comercial, a eletricidade é empregada para aquecer o filamento de tungstênio a uma temperatura muito alta ($\sim 2.500^{\circ}\text{C}$). As radiações de comprimento de onda longo (vermelho e amarelo) são as mais intensas e dão a cor amarelada típica. O sol, cuja temperatura na superfície é de aproximadamente 5.700°C , emite radiação principalmente na região do visível do espectro eletromagnético. Outras estrelas, que possuem temperatura superficial diferente da do sol, emitem cores que podem variar do vermelho (estrelas mais frias) ao branco-azulado (estrelas mais quentes). A cor vermelha do carvão aquecido (1.200°C) ou a cor amarelo-laranja de partículas de carbono na chama, são outros exemplos de incandescência.

Denomina-se **luminescência** a emissão de luz associada ao decaimento das espécies a partir de algum estado eletrônico excitado. Quando a emissão é precedida pela absorção de luz (radiação eletromagnética), o fenômeno é conhecido como **fluorescência** ou **fosforescência**. Quando a emissão cessa instantaneamente após a interrupção da luz de excitação, o fenômeno é comumente denominado fluorescência. Por outro lado, se a emissão se mantém após a cessação do estímulo, o fenômeno passa a ser denominado fosforescência. Nas fontes comerciais de luz fluorescente, a luz ultravioleta emitida por átomos de mercúrio é empregada para excitar substâncias que fluorescem na região do visível. O funcionamento das lâmpadas fluorescentes está baseado neste princípio. O interior da lâmpada é preenchido com vapor de mercúrio e as paredes internas do vidro estão recobertas com um filme que contém três tipos de materiais que sofrem excitação quando absorvem a radiação ultravioleta emitida pelo mercúrio. Em um dos materiais, a transição dos elétrons do nível excitado para o nível fundamental ocorre com a perda de energia na forma de radiação azul. O segundo material emite radiação vermelha e o terceiro, radiação verde. Combinando as três radiações emitidas na lâmpada fluorescente, temos a luz branca.

Vale lembrar que *absorção* e *emissão* não são os únicos fenômenos que provocam o aparecimento de cor na natureza, mas são os dois fenômenos que nos interessam no momento. Se você quiser ler a respeito dos outros fenômenos que causam

aparecimento de cor, veja o artigo citado na referência [1] e descubra, por exemplo, por que o céu é azul.

III. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. Refração da luz branca e cores

Coloque a fonte de luz branca sobre um suporte de aproximadamente 1,5 – 2,0 cm de altura. Selecione a fenda única mais larga que acompanha o dispositivo e focalize a luz branca em um prisma. Gire o prisma de tal forma a obter o espectro de cores resultantes da difração da luz branca e o projete no anteparo branco fornecido. Observe cuidadosamente o espectro produzido e anote as regiões de cor produzidas no anteparo.

2. Origem das cores pela absorção e transmissão de luz: utilização de filtros.

Utilizando o sistema descrito acima coloque o filtro vermelho “primário” entre o prisma e o anteparo branco e observe as alterações produzidas no espectro projetado. Repita este procedimento para os seguintes filtros: verde “primário”, azul “primário”, amarelo, magenta, ciano (peacock blue) e púrpura.

Utilize a Tabela abaixo para anotar os resultados obtidos.

Tab. I. Para cada filtro indique com **N** a cor que desaparece e com **Y** a cor que permanece ou se define no anteparo.

Espectro →	vermelho	laranja	amarelo	verde	azul	violeta
Filtro ↓						
vermelho						
magenta						
amarelo						
verde						
ciano						
azul						
púrpura						

3. Subtração de Cores

Coloque simultaneamente os filtros azul e amarelo entre o prisma e o anteparo. Observe a cor transmitida.

Coloque agora os filtros vermelho e azul. O que ocorre?

Qual o conjunto de dois filtros (exceto o filtro vermelho) que devem ser utilizados para que seja observada apenas a cor vermelha?

4. Absorção de luz utilizando soluções coloridas

A) Efeito da concentração.

Separe quatro tubos de ensaio idênticos limpos e secos. Com um lápis rotule cada tubo na marca branca, respectivamente como A, B, C e D. Utilize duas provetas de 10 mL para medir as quantidades indicadas na Tabela abaixo, sendo uma para a solução contendo íons $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$ e outra para a água. *Tome cuidado ao manipular a solução estoque de $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$ pois esta solução é mantida em meio de ácido sulfúrico (0,2M). Em caso de contato com a pele, lavar a região atingida com água.* Após adicionar as quantidades indicadas agite os tubos B, C e D para homogeneizar as soluções.

Tubo	Solução $\text{Ni}^{2+}_{(aq)}$ (1,2M)	H ₂ O
A	8 mL	---
B	4 mL	4 mL
C	2 mL	6 mL
D	1 mL	7 mL

a) Observe cada uma destas soluções olhando o tubo no sentido transversal e longitudinal (utilize uma folha de papel branco como fundo). Compare as soluções na seqüência A, B, C e D.

b) Registre os espectros de absorção das soluções C e D.

B) Cores e tonalidades

a) Utilizando o sistema de luz branca e prisma coloque entre o prisma e o anteparo uma cubeta que contém solução 1,2 M de NiSO_4 . Observe as cores que são absorvidas e transmitidas.

Repita o teste com os filtros verde e ciano (peacock blue). Compare as diferenças entre estes três tipos de “verde”.

b) Utilizando o sistema de luz branca e prisma coloque entre o prisma e o anteparo uma cubeta que contém solução de CuSO_4 . Observe as cores que são absorvidas e transmitidas.

Repita o teste com os filtros azul e ciano (peacock blue). Compare as diferenças entre estes três tipos de “azul”.

*Comparando os resultados obtidos com a solução verde de NiSO_4 e a solução azul de CuSO_4 qual é a diferença entre estas duas amostras? O que justifica que uma seja visualmente azul e a outra verde?

c) Repita os testes indicados acima utilizando separadamente soluções de $K_2Cr_2O_7$ (solução laranja) e Na_2CrO_4 sendo comparadas com os filtros amarelo e vermelho.

3. Emissão de luz

Vários materiais foram colocados dentro de uma caixa que possui um visor e uma lâmpada ultravioleta. Observe a cor de cada amostra e anote. Acenda a lâmpada UV e observe novamente a coloração de cada amostra. Anote as modificações que ocorreram após a incidência de luz de excitação sobre as amostras.

4. Testes de chama (realize estes testes na capela)

Introduza a extremidade de um fio de níquel-crômio (Ni/Cr), nas várias regiões (Figura 6) da chama não luminosa de um bico de Bunsen. Verifique a temperatura aproximada de cada região da chama, sabendo que o fio fica vermelho escuro a aproximadamente $500^{\circ}C$, vermelho a $700^{\circ}C$ e alaranjado a $1100^{\circ}C$.

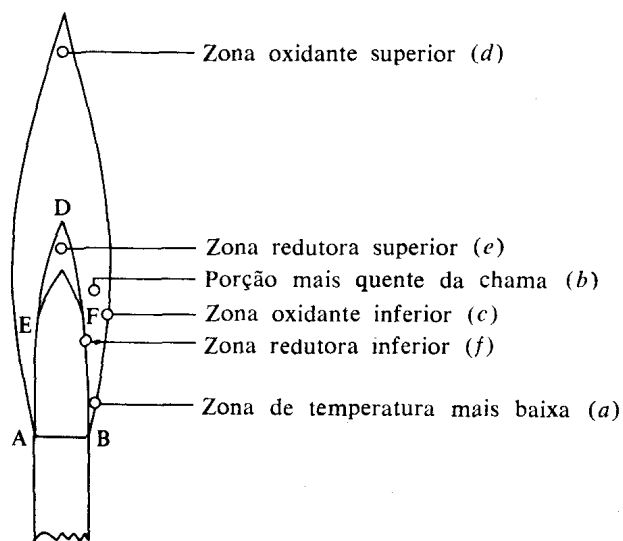


Figura 6 Representação esquemática das principais regiões da chama não luminosa fornecida em um bico de Bunsen.

Na capela existem vários tubos de ensaio contendo soluções concentradas de cloretos metálicos. Cada tubo encontra-se tampado com uma rolha que contém um fio de Ni/Cr, de forma que o fio fica inserido na solução.

Introduza na região mais quente da chama a extremidade do fio de Ni/Cr previamente inserida em uma solução concentrada de NaCl e observe a cor gerada na chama. Repita este procedimento para as soluções de: LiCl, KCl, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$ e $CuCl_2$.

Tome os seguintes cuidados: a) sempre segure o fio pelo apoio de cortiça/borracha; b) nunca apóie o fio na bancada ou capela; c) após o teste, espere alguns segundos até que o fio esfrie antes de recolocá-lo no tubo que contém a solução de origem; d) evite contaminações, realizando o teste sucessivo apenas quando o tubo do teste anterior já estiver devidamente fechado com a rolha e o fio de Ni/Cr respectivo.

5. Separação de corantes utilizando cromatografia em papel

Transfira com auxílio de uma espátula, pó de gelatina de limão para um tubo de ensaio de forma que o sólido ocupe a altura de aproximadamente 1 cm. Adicione ao tubo de ensaio de 2 a 3 mL de etanol medidos em proveta. Agite repetidamente, espere decantar e transfira o líquido para um béquer de 100 mL. Introduza uma tira de papel de filtro no béquer, de forma que a tira fique ligeiramente inclinada e apoiada na parede interna do béquer. Cubra o béquer com um vidro de relógio e espere o solvente subir até quase a extremidade superior da tira de papel. Retire a tira de papel do béquer e a deixe secar sobre uma placa de Petri ou papel toalha. Observe as cores que foram desenvolvidas na tira de papel. Adicione à solução contida no béquer algumas gotas de água destilada, agite e observe a cor resultante. Repita este procedimento com gelatina de uva ou amora.

IV BIBLIOGRAFIA

1. T. B. Brill, Why objects appear as they do? *J. Chem. Educ.*, 57: 259 (1980).
2. J. C. Kotz e P. Treichel Jr., "Química & Reações Químicas", tradução da 3^a ed., vol. 1, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1998.
3. A. I. Vogel, *Química Analítica Qualitativa*, tradução da 5^a edição., Editora Mestre Jou, São Paulo, 1981 [cap. II e V – linhas de emissão de alguns elementos e testes de chama].
4. I. Pedrosa, *Da Cor à Cor Inexistente*, 3^a edição, Editora Universidade de Brasília, Rio de Janeiro, 1982.
5. D.A. Skoog, F.J. Holler e T.A. Nieman, "Princípios de Análise Instrumental", 5^a edição, Bookman editora, 2002 [cap.6 – Introdução aos Métodos Espectrométricos].