



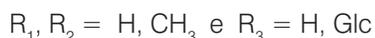
# Mudança nas Cores dos Extratos de Flores e do Repolho Roxo

João Augusto de M. Gouveia-Matos

**Esta seção tem por objetivo abordar, de maneira crítica e/ou inovadora, conceitos científicos de interesse dos professores de química. Neste artigo, o autor introduz a análise dos princípios teóricos associados às mudanças de cores dos extratos de flores e do repolho roxo, visando fundamentar experimentos de indicadores ácido-base muito comuns no ensino de química.**

► absorção, composto orgânico, cor, indicador, luz ◀

**T**odo educador em química conhece a utilização dos extratos de repolho roxo e das flores da azaléia, da quaresmeira, da maria-sem-vergonha etc. como substitutos baratos e facilmente acessíveis de indicadores ácido-base (GEPEQ, 1995). É também conhecido que as mudanças estruturais das antocianinas (Fig. 1) são responsáveis pela mudança de coloração observada quando se altera o pH do meio (Cavaleiro *et al.*, 1998) onde, dependendo da espécie:



(Glc = resíduos de açúcares esterificados, sendo  $\beta$ -D-glicose,  $\beta$ -D-galactose e  $\alpha$ -D-ramnose os mais comuns).

Mas qual a explicação atômico-molecular da relação entre as estruturas das antocianinas e dos indicadores em geral e as cores por eles apresentadas? Como a mudança de pH pode alterar a estrutura de um composto orgânico? Como essa mudança na estrutura pode alterar a cor desse composto

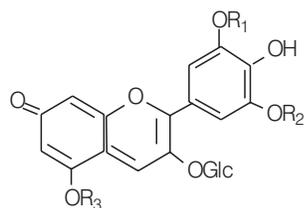


Figura 1. Fórmula genérica das antocianinas (vide texto).

orgânico?

Inicialmente deve-se assinalar que de acordo com a definição de ácido e base de Brönsted-Lowry, os indicadores são eles próprios compostos ácidos ou básicos. Assim, um indicador genérico IndH em solução aquosa apresenta o seguinte equilíbrio:



Com isso, o aumento ou a diminuição de espécies ácidas ou básicas no meio fará com que o equilíbrio se desloque para a esquerda ou para a direita, e a cor resultante será dependente das concentrações relativas de IndH e Ind<sup>-</sup>, que são as espécies responsáveis pela coloração do meio. Assim, quanto maior a acidez do meio, ou seja, quanto menor o pH, maior será a protonação do indicador e, conseqüentemente, maior será a concentração de IndH. Já com o aumento do pH, ou seja, quanto maior a basicidade, essa forma do indicador vai sendo desprotonada, com o conseqüente aumento da concentração de Ind<sup>-</sup>. Explicar mudanças de cores de indicadores significa pois explicar as cores de IndH e Ind<sup>-</sup>.

Para entendermos então um pouco sobre isso tudo, inicialmente temos que entender em que consiste o fenômeno cor em geral, depois alguma coisa sobre o modelo proposto para a formação das cores de compostos

orgânicos e finalmente as cores dos indicadores e das antocianinas, que é o que aqui nos interessa.

## O que são as cores

O que denominamos cor é apenas o resultado da interação de nosso sistema visual (globo ocular, sistema neurotransmissor e cérebro) com a parte do espectro eletromagnético que denominamos luz visível. Este, por sua vez, nada mais é do que um conjunto de ondas eletromagnéticas, as quais, como todo sistema ondulatório, são caracterizadas por grandezas como amplitude, freqüência de vibração e, o que mais nos diz respeito, comprimento de onda e energia. Nesse conjunto, além das cores encontramos também outras regiões: raios gama, raios X, ultravioleta, infravermelho, microondas e ondas de rádio. Para cada uma encontramos as mais diversas utilizações, como por exemplo: raios X, na medicina; ondas de rádio, como diz o próprio nome, em transmissões radiofônicas; microondas, dependendo da sub-região em que são subdivididas, desde transmissão de televisão (UHF) e FM até utilização na medicina (ressonância magnética nuclear), passando pelo forno de microondas. Na Fig. 2 temos uma representação do espectro eletromagnético com a indicação de algumas de suas regiões, ordenadas segundo os comprimentos de onda das ondas eletromagnéticas correspondentes, incluindo a região do visível e das cores componentes.

Por extensão de linguagem denominamos luz também outras duas regiões do espectro, o infravermelho e o ultravioleta, às quais nosso sistema visual não tem acesso (isto é, são invisíveis).

Quando uma luz policromática — isto é, com diversos comprimentos de onda ( $\lambda$ ), seja ela visível, ultravioleta, ou infravermelha — incide sobre um material qualquer, parte da luz é refletida e parte é absorvida pelas espécies constituintes do material. A cor que enxergamos corresponde aos comprimentos de onda do visível que são refletidos. Assim, uma cor vermelha é produzida quando o material reflete luz de  $\lambda$  na faixa de 640 nm a 780 nm e absorve todos os outros comprimentos de onda (Fig. 3), uma cor verde por absorção de todos os comprimentos de onda exceto aqueles na faixa de 495 nm a 540 nm (Fig. 4) e assim por diante.

Finalmente, se o material reflete toda a luz visível incidente, ele se apresenta branco, e se absorve toda ela, negro (ou seja, nenhuma luz atinge nossos olhos — Fig.5).

### Interação luz x matéria

A reflexão ocorre porque não há interação entre a luz incidente e as espécies microscópicas constituintes do material, enquanto a absorção indica esta interação. As explicações sobre as cores residem então não no que enxergamos, simples reflexão, mas no que é absorvido.

A cada comprimento de onda de uma radiação luminosa temos associada uma energia, cujo valor é dado pela relação  $E = hc/\lambda$ , (onde  $h$  e  $c$  são

duas constantes:  $h$  a constante de Planck e  $c$  a velocidade da luz). Isso significa que, quanto menor o  $\lambda$ , maior a energia da onda luminosa correspondente. Assim, absorver luz significa absorver energia.

No nível molecular, quando uma radiação incide sobre um material os efeitos causados por essa absorção de energia vão depender do valor da mesma, isto é, do comprimento de onda incidente que é absorvido pela molécula. Assim, se esta absorver luz de  $\lambda$  na faixa de 2,5  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$  (luz infravermelha), essa energia vai ser utilizada para modificar as vibrações de suas ligações moleculares; se, porém, absorver na faixa de 200 nm a 380 nm (ultravioleta próximo) ou na faixa de 380 nm a 780 nm (luz visível), o que aqui nos interessa, essa energia vai atuar sobre os estados eletrônicos, ou seja, sobre os arranjos eletrônicos da molécula.

### Absorção de luz pelos compostos orgânicos

Uma teoria que podemos utilizar para explicar o fenômeno da absorção da luz visível, ou do ultravioleta, pelos compostos orgânicos é a Teoria dos Orbitais Moleculares, um modelo físico-matemático que descreve a energia associada aos arranjos eletrônicos de uma molécula (Toma, 1997). Convém lembrar que, de acordo com essa teoria, uma molécula não possui um

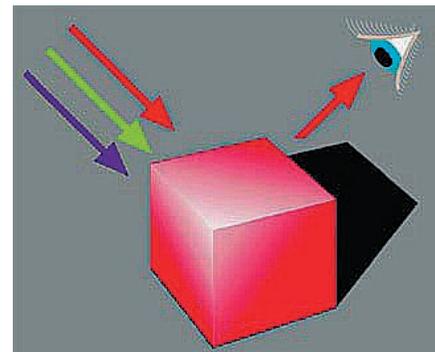


Figura 3: Objeto vermelho.

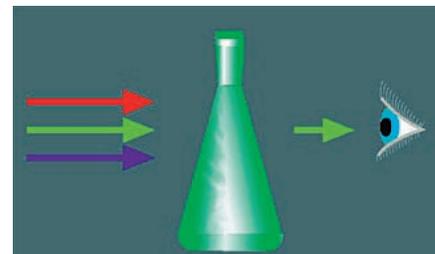


Figura 4: Objeto verde.

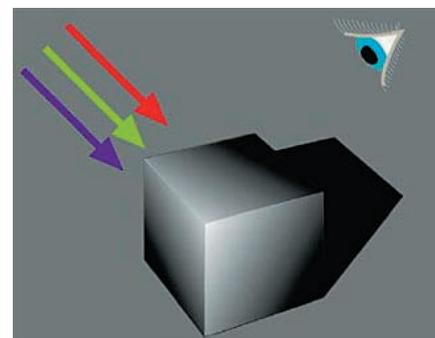


Figura 5: Objeto negro.

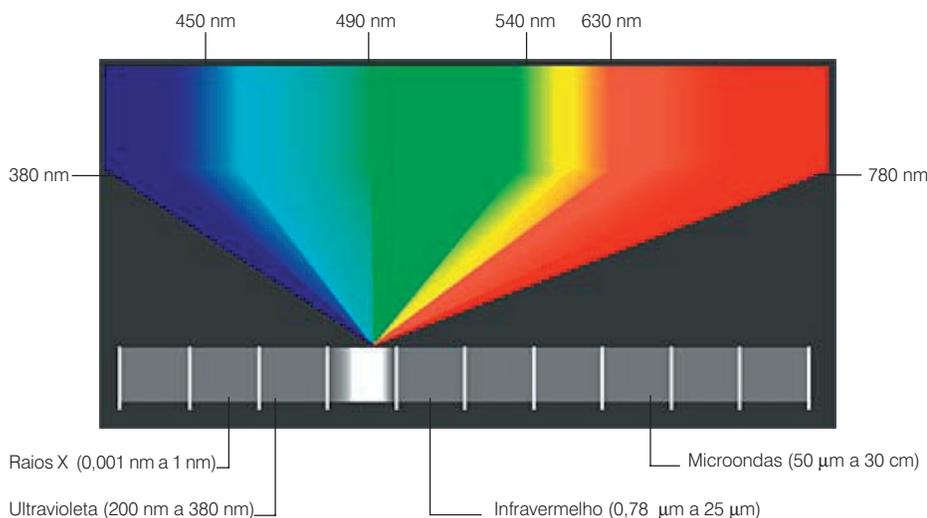


Figura 2: Espectro eletromagnético.

único arranjo eletrônico, mas são possíveis diversos deles, conforme os elétrons se distribuem entre os vários orbitais moleculares possíveis: ligantes ( $\sigma$  e  $\pi$ ), antiligantes ( $\sigma^*$  e  $\pi^*$ ) e não-ligantes ( $n$ ). Ao arranjo de menor energia denominamos estado fundamental, e é o que normalmente corresponde às estruturas orgânicas que nos são familiares. Já os arranjos de maior energia são denominados estados excitados, e correspondem a arranjos eletrônicos diferentes daqueles do estado fundamental. Quando uma molécula orgânica absorve luz, absorve energia, e esta é utilizada para promover uma nova distribuição eletrônica correspondente a esse novo estado energético. Em outras palavras, a

absorção de luz promove um rearranjo eletrônico na molécula mediante uma nova distribuição dos elétrons entre os orbitais moleculares ligantes, antiligantes e não-ligantes.

Tais rearranjos são denominados transições eletrônicas e representados pela notação dos orbitais moleculares. Tais orbitais moleculares apresentam diferenças no número de elétrons nos estados fundamental e excitado (por exemplo,  $\pi\pi^*$ ) e são governados por regras de seleção — que não nos interessam aqui —, as quais determinam as probabilidades de ocorrência das transições possíveis. Por exemplo, uma transição  $\sigma\sigma^*$  tem baixíssima probabilidade de ocorrência, ao passo que algumas  $\pi\pi^*$  têm altas probabilidades e outras, baixa.

Consideremos por exemplo o caso da acetona. Essa molécula tem um total de 22 orbitais moleculares (são 20 os orbitais atômicos envolvidos para formar as 10 ligações entre os átomos de C, H, e O, e a estes somam-se os dois orbitais com os elétrons não-ligantes do oxigênio — quanto à relação entre elétrons de valência e número de orbitais moleculares, vide Toma (1997). Na Fig. 6, temos então representados ao centro a molécula de acetona no estado fundamental, com o diagrama da distribuição eletrônica apenas do grupo carbonila (grupo responsável pela absorção na região do ultravioleta próximo, daí não representarmos os 22 orbitais do diagrama) de acordo com o princípio de exclusão de Pauli, bem como as nuvens eletrônicas correspondentes aos orbitais que estão ocupados por elétrons. À esquerda e à direita dessa representação, temos as representações das moléculas nos estados excitados: à esquerda, o de mais baixa energia, obtido por absorção de luz de  $\lambda = 279$  nm e com distribuição diferenciada nos orbitais  $n$  e  $\pi^*$ , e à direita, o estado excitado de mais alta energia, obtido por absorção de luz de  $\lambda = 188$  nm e com distribuição diferenciada nos orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$ .

É importante ressaltar que uma mesma molécula não pode absorver simultaneamente 2 fótons, isto é, num conjunto de moléculas de acetona, algumas delas irão absorver fótons associados a  $\lambda = 279$  nm e outras a

$\lambda = 188$  nm. Ou seja, para cada molécula, um fóton, uma transição. Como os estados excitados são muito instáveis, devido a suas distribuições eletrônicas, eles vão apresentar tempos de vida muito curtos, de modo que pode até acontecer de uma mesma molécula absorver luz de um comprimento de onda  $\lambda_1$ , formar um estado excitado  $E_1$ , dissipar vibracionalmente no meio o excesso de energia, retornando ao arranjo eletrônico do estado fundamental, e em seguida absorver luz de um comprimento de onda  $\lambda_2$  para formar um estado  $E_2$ . Mas nunca poderá absorver simultaneamente  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$ .

Ora, se a absorção de luz, isto é, a cor, depende da diferença de energia entre o estado excitado e o fundamental, e essa diferença depende dos arranjos eletrônicos de cada um desses dois estados, isso significa dizer que a cor é dependente da diferença das energias associadas a cada um dos arranjos eletrônicos desses estados (o fundamental e os excitados). Como diversos fatores estruturais e do meio podem modificar a energia associada a cada um desses arranjos, a cor vai ser dependente da estrutura e do meio em que se encontra a molécula. Vejamos um pouco mais a respeito.

A unidade estrutural responsável pela absorção da luz recebe o nome de grupo cromóforo, ou simplesmente cromóforo. Por exemplo, na acetona o cromóforo é o grupamento carbonila, e qualquer fator que altere a energia associada à distribuição eletrônica do cromóforo, seja ele do meio (solvente) ou da estrutura (grupamentos ligados ao cromóforo), irá afetar o comprimento de onda da luz absorvida. Por exemplo, em n-hexano a absorção da transição  $n\pi^*$  da carbonila da acetona ocorre a 279 nm, e em água a 264,5 nm. Isso porque em água os orbitais  $n$  são estabilizados por ligações hidrogênio, acarretando assim maior diferença de energia entre estes e os orbitais  $\pi^*$ , o que significa um menor  $\lambda$  de absorção.

Todavia as mudanças estruturais dos grupamentos ligados ao cromóforo, como por exemplo os grupos alquílicos, e em especial o aumento da conjugação do sistema, acarretam mudanças mais significativas no  $\lambda$  de absorção. Assim, no caso da carbonila, a troca de um  $\text{CH}_3$ - por um grupo  $\text{CH}_2=\text{CH}$ -, gerando a estrutura conjugada 3-butenona ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$ ), provoca uma mudança de absorção do sistema  $\pi$  de 188 nm para

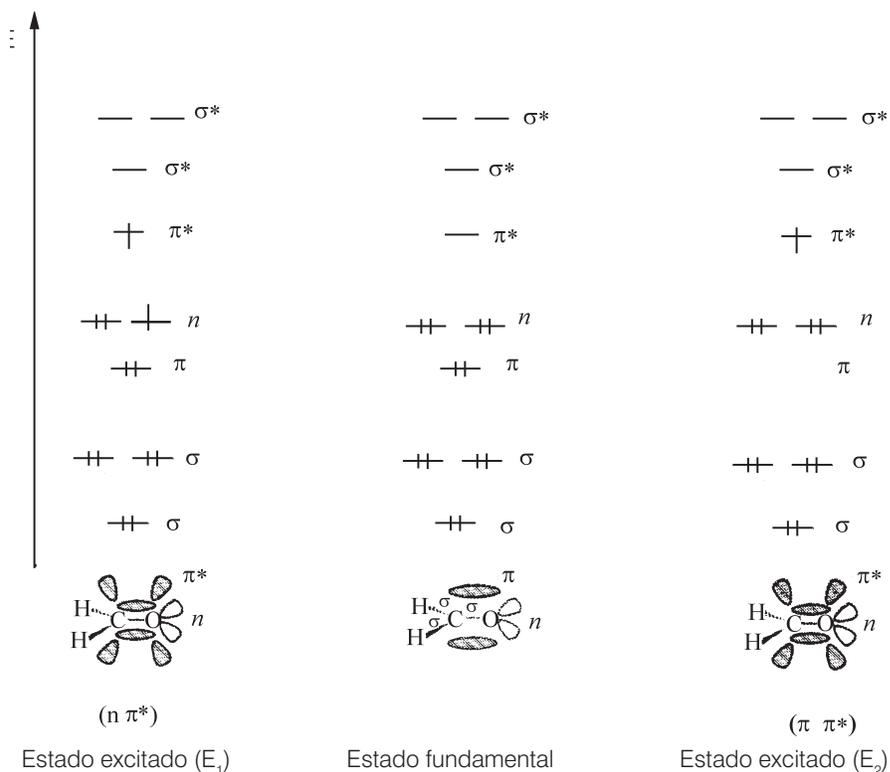


Figura 6: Orbitais moleculares do grupo carbonila (cromóforo) da acetona.

212 nm (transição  $\pi\pi^*$ ). Esse abaixamento da energia de absorção em quaisquer sistemas conjugados é provocado pelo aumento de estabilização do sistema  $\pi$ , em especial do estado excitado, diminuindo assim a diferença de energia entre os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  envolvidos na transição. Um exemplo bastante interessante é o dos polienos conjugados: o 1,3-butadieno ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), o polieno mais simples de todos, apresenta a transição  $\pi\pi^*$  de mais baixa energia (de maior  $\lambda$ ) a 217 nm; o 1,3,5-hexatrieno ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) a 274 nm, e finalmente o  $\beta$ -caroteno, pigmento responsável pela cor da cenoura (*carrot*, em inglês), do tomate etc., com 10 grupos alquílicos e 11 ligações duplas conjugadas, tem essa transição a 497 nm. Convém lembrar que a conjugação será tanto mais efetiva quanto mais os carbonos  $\text{sp}^2$  envolvidos na mesma estejam no mesmo plano, isto é, sejam coplanares.

### Cor dos indicadores

Finalmente podemos retornar aos indicadores. Consideremos, por exemplo, o caso da fenolftaleína, princípio ativo de laxantes classificados como estimulantes ou de contato (Lactopurga®, Purgoleite® etc.). Em soluções com pH menores que 8,3 a estrutura I da Fig. 8 predomina no meio, e por falta de coplanaridade entre os anéis

aromáticos não ocorre interação (conjugação) entre os sistemas  $\pi$  desses anéis. Com isso, a energia necessária para as transições eletrônicas corresponde à absorção de luz de 229 nm e 276 nm, fora portanto da região da luz visível, daí a 'cor incolor' observada.

Todavia, o aumento do pH, e portanto da basicidade do meio, promove a abstração do próton fenólico e um rearranjo através do qual é formada a estrutura II. Nesta os anéis aromáticos são coplanares e o sistema  $\pi$  altamente conjugado, diminuindo dessa maneira a diferença de energia entre orbitais ligantes e antiligantes. Com isso, a energia necessária para a transição eletrônica torna-se menor, e em pH maior que 10 o ânion formado absorve a 552 nm e reflete a cor vermelha.

E quanto aos indicadores mencionados no começo deste texto, os extratos de flores de azaléia, quaresmeira, folhas de repolho roxo etc.?

Nesses casos a coloração observada será a combinação das cores das várias estruturas da antocianina de uma dada espécie vegetal presentes no equilíbrio, o qual é bastante complexo e dependente do pH do meio,

conforme indicado na Fig. 9.

Porém, a correlação entre cor e estrutura, aqui, não é tão simples quanto no caso da fenolftaleína.

Se observarmos as mudanças de coloração de um extrato de repolho roxo com a variação de pH (GEPEQ, 1995, Fig. 1) vamos ver que ele é de um vermelho mais escuro em pH = 1, torna-se mais claro no pH = 3, em pH = 5 é ainda avermelhado mas quase incolor e a partir de pH = 6 passa a adquirir tons azulados, até chegar ao pH = 12, no qual apresenta uma cor azul-violeta quase negra.

As cores componentes da luz visível, em ordem crescente de energia, são aquelas que enxergamos no arco-íris: vermelho (780 nm a 630 nm, intensidade máxima a 700 nm), laranja (650 nm a 580 nm), amarelo (590 nm a 540 nm), verde (540 nm a 490 nm), azul (550 nm a 455 nm) e violeta (de 400 nm a 480 nm).

Assim, a cor vermelha do extrato acima significa que ele está absorvendo os comprimentos de onda de maior energia, neste caso específico, principalmente o violeta e o azul, e refletindo os de menor, ou seja, os correspondentes ao vermelho (lembrar que enxergamos o que é refletido). Isso indica que em pH ácido as estruturas predominantes são as que apresentam menor conjugação estendida, o que corresponde ao deslocamento do equilíbrio 'para baixo' na Fig. 9. Já em pHs maiores que 6 o equilíbrio está deslocado no sentido daquelas estruturas mais conjugadas, "para cima" na Fig. 9, absorvendo assim os comprimentos de onda de menor energia, correspondentes ao vermelho, e refletindo os de maior (azul e violeta).

Finalizando, cumpre assinalar uma limitação muito importante no estabelecimento da correlação entre cor e estrutura de compostos orgânicos. As cores que observamos podem ser formadas a partir de apenas três comprimentos de onda básicos, correspondentes a vermelho-laranja, azul-violeta e verde, e denominadas cores primárias. Com isso, fica impossível esta-

**As cores que observamos podem ser formadas a partir de apenas três comprimentos de onda básicos, correspondentes a vermelho-laranja, azul-violeta e verde, e denominadas cores primárias**

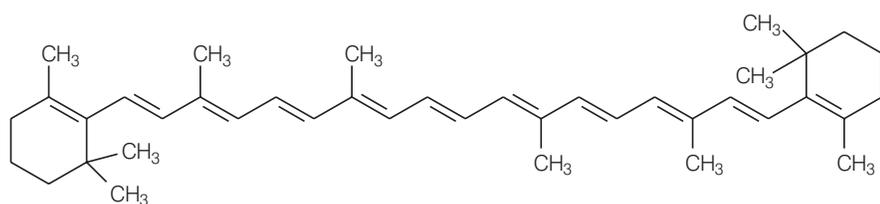


Figura 7: Fórmula do beta-caroteno que absorve luz em  $\lambda_1 = 466$  nm e  $\lambda_2 = 496$  nm.

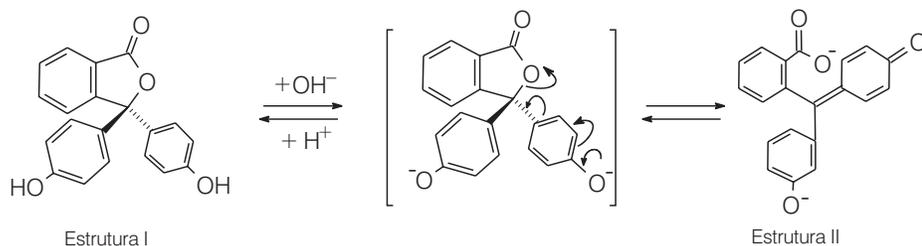


Figura 8: Diferentes estruturas da fenolftaleína em função do pH: estrutura I em pH menor que 8,3; estrutura II em pH maior que 10.

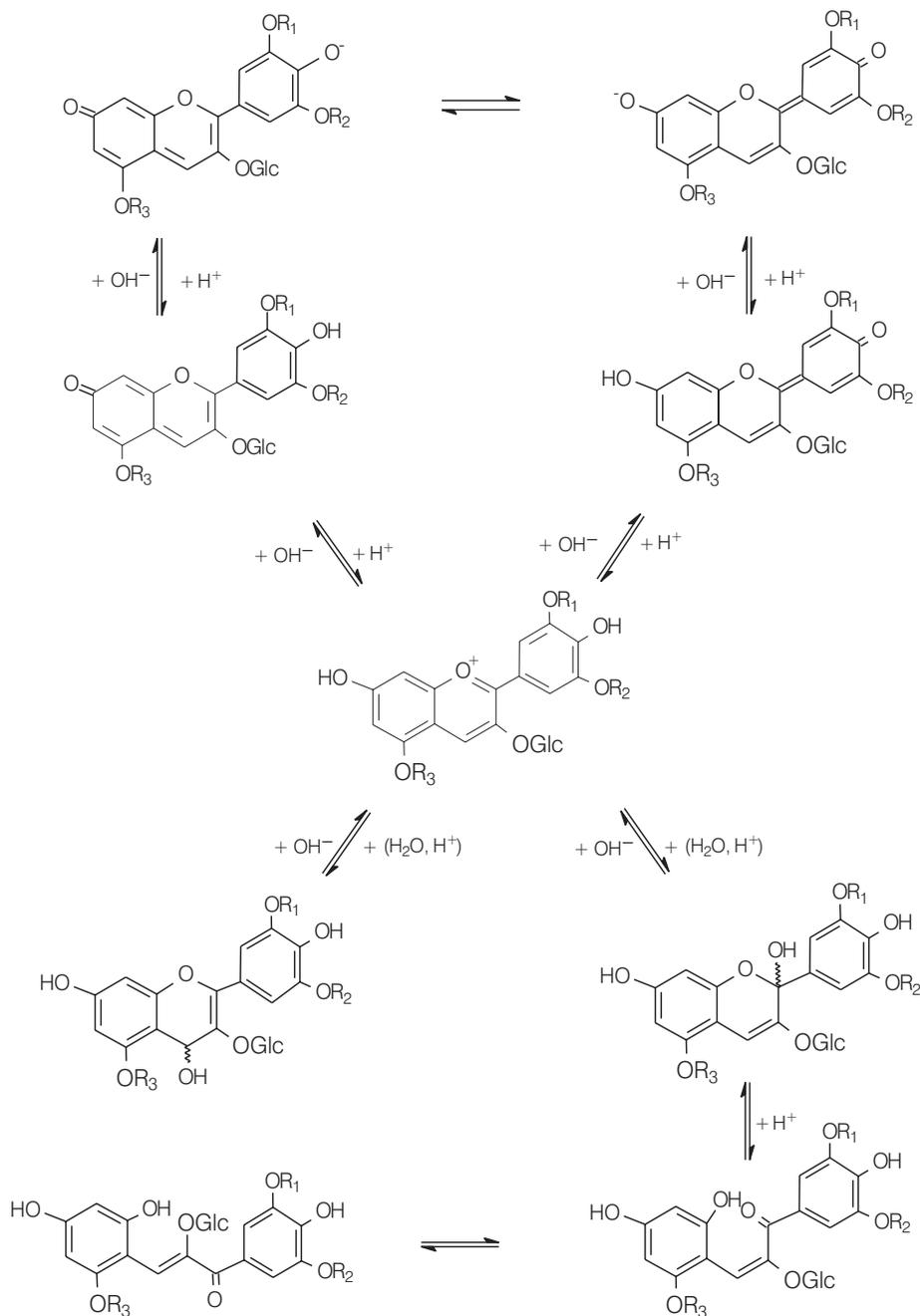


Figura 9: Possíveis equilíbrios da antocianina em função da acidez ou basicidade do meio.

belecer se, ao observamos uma cor diferente dessas três, ela está sendo formada por uma combinação da reflexão das cores primárias, ou se estas estão sendo absorvidas e a cor observada é que está sendo refletida. Todavia, ao menos no caso dos compostos orgânicos, empiricamente tem sido encontrado que as cores tendendo para o vermelho correspondem à absorção de comprimentos de onda na região do azul,

isto é, de maior energia, portanto de menor conjugação. Já os compostos que se apresentam com cores tendendo para o azul correspondem a estruturas mais conjugadas, logo à absorção luminosa de maiores comprimentos de onda.

**João Augusto de Mello Gouveia-Matos**, químico, é professor do Instituto de Química da UFRJ e atual coordenador do curso de licenciatura em química e coordenador-geral dos cursos de licenciaturas do Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza da mesma universidade.

## Referências bibliográficas

CAVALEIRO, E.T.G.; COUTO, A.B. e RAMOS, L.A. Aplicação de pigmentos de flores no ensino de química. *Química Nova*, v. 21, p. 221, 1998.

GEPEQ. Extrato de repolho roxo como indicador universal de pH. *Química Nova na Escola*. n. 1, p. 32-33, 1995.

TOMA, H. Ligações químicas: abordagem clássica ou quântica. *Química Nova na Escola*. n. 6, p. 8-12, 1997.

## Para saber mais

*Sobre interação luz x compostos orgânicos*

Livros-texto de espectrometria de compostos orgânicos, como:

DYER, J.R. *Aplicações da espectrometria de absorção aos compostos orgânicos*. São Paulo: Edgar Blucher, 1977. Cap. 1.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C. e MORRIL, T.C. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 5ª ed. São Paulo: LTC, 1994. cap. 7.

*Sobre mudança das cores de extratos de flores e as antocianinas*

CAVALEIRO, E.T.G.; COUTO, A.B. e RAMOS, L.A. Aplicação de pigmentos de flores no ensino de química. *Química Nova*, v. 21, p. 221, 1998. (Apresenta o comportamento espectrométrico dos extratos aquosos de flores facilmente encontradas em nossos mercados e caminhos: quaresmeira, azaléia, unha-de-vaca, maria-sem-vergonha.)

*Sobre teoria das cores*

Apesar de pouquíssimos dos inúmeros sítios disponíveis na internet serem em português, eles apresentam figuras auto-explicativas que justificam uma visita. Eis alguns:

- <http://www.fisica.ufc.br/coresluz2.htm>
- <http://accept.la.asu.edu/PiN/rdg/readings.shtml>
- <http://www.uic.edu/~hilbert/>
- <http://colorcom.com/~colorcom/link.html> — uma página só de links (vínculos).