

## Artigos Gerais

# A asa da borboleta e a nanotecnologia: cor estrutural

(*The butterfly wing and the nanotechnology: structural color*)

Odilio B.G. Assis<sup>1</sup>

*Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP, Brasil*

Recebido em 27/4/2012; Aceito em 2/2/2013; Publicado em 24/4/2013

Cores estruturais são aquelas geradas como resultado da interferência construtiva da difração em uma grade ou em estruturas com certa ordenação nanométrica. A cor estrutural difere da cor química (encontrada na maioria dos seres vivos) pela ausência de pigmentos, sendo resultado apenas de efeitos óticos superficiais. As asas das borboletas são os melhores exemplos de geradoras de cores estruturais e com o advento da microscopia, o detalhamento dessas estruturas permitiu elevar o conhecimento do fenômeno assim como com o recentemente avanço da nanotecnologia, as primeiras reproduções artificiais dessas estruturas foram obtidas com potenciais aplicações em diversos campos. Neste artigo apresentamos as principais diferenças entre uma cor química e uma estrutural, do ponto de vista físico, com um formalismo bastante simples mostrando que conceitos óticos básicos podem explicar, ainda que de forma simplificada, a geração de cor estrutural.

**Palavras-chave:** cor estrutural, pigmentos, difração e refração de luz, estruturas nanométricas.

Structural colors are those generated as a result of constructive interference from a diffraction grade or from nanometric ordered structures. The structural color differs from chemical color (found in the majority of living beings) by having no pigments or colorants, but as a result of optical surface effects. The butterfly wings are the best examples of structural color's generator and, with microscopic observations, details of these structures were described and the knowledge of this phenomenon increased. With the advances of the nanotechnology, the first ones artificial replications of these structures were attained with potential application in several technological fields. In this paper the main differences between chemical and structural color, from the physical point of view, are presented by using a quite simple formalism, though sufficient enough to explain the main optical concepts involved in the structural color generation.

**Keywords:** structural color, dyes, light diffraction and refraction, nanometric structures.

## 1. Introdução

O fascínio pelas cores das asas das borboletas remonta à antiguidade. Os gregos foram os primeiros a registrar essa admiração e debruçarem nesse assunto já no quarto ou quinto século antes de Cristo [1], descrevendo as asas das borboletas como uma estrutura constituída de complexas redes de minúsculas escamas sobrepostas. Dai o nome científico desses insetos como "lepidópteras", fusão de "lepis" (escama) com "pteron" (asa) [2]. As lepidópteras constituem em uma grande diversidade de grupos taxonômicos com cerca de 180.000 espécies classificadas em 127 famílias [3]. As lepidópteras (ai incluídas as mariposas) representam cerca de 15% de todos os insetos conhecidos e, segundo dados da Embrapa, no Brasil em torno de 3.500 espécies de borboletas já foram catalogadas, sendo que destas 57 encontram-se em processo de extinção [4].

Os padrões e cores presentes nas asas de uma bor-

boleta não constituem apenas de alterações para um mimetismo defensivo ou simples camuflagem. Estudos têm identificado funções complexas de comunicações nessas configurações, que alteram, muitas vezes sutilmente, para sinalizar a presença de predadores ou o reconhecimento de espécies e a atração para o acasalamento, ou para indicarem a simples presença de alimentos em determinados locais [5, 6].

Diferente dos vegetais que alteram suas colorações por reações químicas, seja pela perda ou oxidação da clorofila ou durante a maturação de um fruto cuja alteração ocorre em função da polimerização de carotenos; em insetos, e em particular nas borboletas, as cores são geradas pela ordenação de estruturas superficiais nanométricamente ordenadas, refletindo combinações de determinados comprimentos de onda. Essa habilidade é decorrente de um longo processo evolucionário e adaptativo, considerando que está clara a ocorrência de polimorfismos regionais e sazonais [7-9].

<sup>1</sup>E-mail: odilio.assis@embrapa.br.

Com o avanço das técnicas de microscopia eletrônica, as primeiras imagens em escala micrométrica da real configuração dessas estruturas foram divulgadas pelo entomologista americano Clyder Mason, em uma série de artigos entre 1926 e 1927 [10], nos quais foi apresentada uma grande variedade de formatos e disposição das escamas características de cada espécie. Estudos mais recentes por tomografia em três dimensões confirmam uma distribuição lamelar tridimensional nanoestruturada e indicam como componentes básicos da formação das asas fibrilas de quitina (um polissacarídeo acetilado insolúvel em água) [11]. O que se tem claro hoje, é que as cores visualizadas nas asas de uma borboleta são de origem física resultantes da interferência de ondas cujo comprimento ou comprimentos identificáveis são funções do arranjo espacial e da distribuição das escamas.

Há certa controvérsia sobre as primeiras descrições da ótica desse fenômeno. Alguns autores atribuem a Robert Hooke, físico e matemático britânico, com base em sua publicação de 1665 na qual descreve as alterações de colorações em penas de aves [12]. Outros atribuem a Newton o primeiro registro documental das cores estruturais [13]. O que se sabe ao certo é que ambos trocaram correspondência sobre os princípios do fenômeno o qual foi inicialmente designado como “cor superficial”. A terminologia “cor estrutural”, hoje adotada, foi cunhada por Lord Rayleigh em 1919 [14].

A cor estrutural é, em princípio, um efeito puramente físico e presente em diversos organismos na natureza. Esta difere das demais colorações geradas nos seres vivos (animais e vegetais) cuja origem é a presença de pigmentos, como vemos a seguir.

## 2. Cor química x cor estrutural

### 2.1. Pigmentos

Pigmentos podem ser entendidos como compostos que absorvem, através de suas ligações químicas, parte do espectro da luz visível incidente, refletindo a fração não absorvida ou frequências geradas a partir da excitação de elétrons nos orbitais superiores em um intervalo de comprimentos de onda que caracteriza a cor predominante visualizada. Nos seres vivos os pigmentos estão relacionados a processos bioquímicos essenciais à vida, cuja biossíntese é controlada por uma série de reações envolvendo açúcares e enzimas específicas. No reino vegetal mais de 2.000 pigmentos ou “compostos cromóforos” foram identificados sendo os principais, como mencionados, a clorofila, os flavonoides e os carotenoides [15].

Uma característica comum entre os cromóforos é a presença um ou mais anel benzênico (hidrocarboneto aromático) com ligações do tipo  $\pi$ . Como veremos, devido as energias envolvidas neste tipo de ligação os fótons são ai preferencialmente absorvidos. Os com-

postos cromóforos apresentam ligações simples e duplas alternadamente, chamadas de ligações conjugadas. Em um dieno conjugado os orbitais p (das ligações  $\pi$ ) encontram-se sempre a uma mesma distância entre si, devido a ressonância característica das ligações carbono-carbono e as nuvens eletrônicas podem assumir um aspecto contínuo (Fig. 1). Essa característica faz com que a absorção se dê tipicamente no intervalo do visível. Assim, quanto mais extenso for o sistema conjugado (maior linearmente for a molécula), mais longos serão os comprimentos de ondas absorvidos. Em outras palavras, com o aumento no número de ligações alternadas a energia requerida para excitar os elétrons é reduzida.

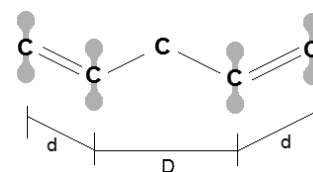


Figura 1 - Ligações de um dieno conjugado e aspecto das nuvens eletrônicas nas ligações  $\pi$  (cinza).

Exemplificando a relação entre o número de ligações conjugadas e a cor observada, podemos ilustrar as estruturas como o antraceno (tricíclico linear) que é incolor, o naftaceno (tetra-cíclico linear) que emite a cor laranja e o pentaceno (pentacíclico linear) que é tipicamente azul, estruturas estas dispostas na Fig. 2 [16].

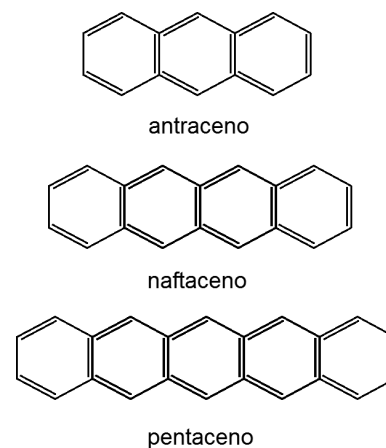


Figura 2 - Estrutura dos cromóforos antraceno (incolor) naftaceno (emite cor amarela) e o pentaceno (azul).

Estruturas mais complexas, como a clorofila, segue o mesmo princípio. Esta é caracterizada por dieno heteroanular e diversas ligações  $\pi$  com complexo metálico e grupos insaturados covalentes (Fig. 3). A forte coloração verde da clorofila se deve a intensa absorção deste arranjo molecular nos comprimentos de onda do azul e do vermelho [17].

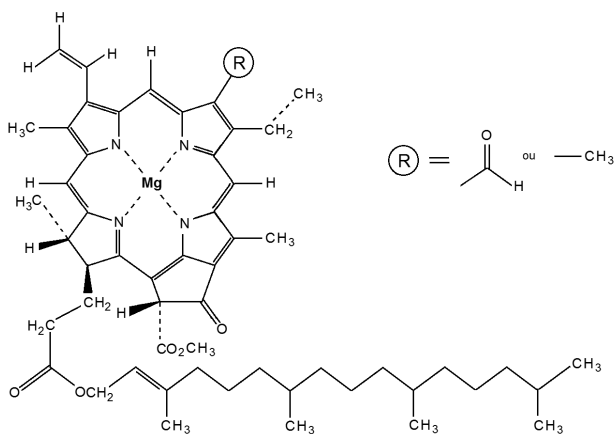


Figura 3 - Estrutura genérica da clorofila, caracterizada por diversas ligações conjugadas. A absorção se dá preferencialmente nos comprimentos de onda característicos do azul (440-490 nm) e do vermelho (620-740 nm). O radical assinalado no círculo difere a “clorofila a” da “clorofila b”.

Do ponto de vista físico, o que ocorre nos compostos cromóforos é que a absorção da energia incidente gera transições dos elétrons nas camadas de valência da molécula. Essas transições correspondem à excitação de um elétron de um orbital totalmente ocupado a um orbital de energia superior (geralmente o primeiro orbital  $\pi$  ou  $\sigma$  desocupado) (Fig. 4). Muito dos estados excitados tem duração muito curta e o excesso de energia acumulada é reemitida via fluorescência ou fosforescência. Assim na maioria dos cromóforos a absorção se dá preferencialmente nas transições dos orbitais  $n \rightarrow \pi^*$  e  $\pi \rightarrow \pi^*$  cujas energias necessárias para que essas transições ocorram estão no intervalo espectral visível (200 a 700 nm).

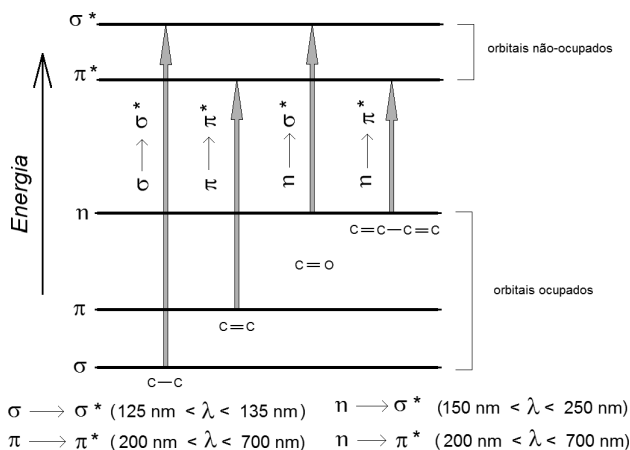


Figura 4 - Níveis de transições eletrônica predominantes nos grupos cromóforos e comprimentos de ondas típicos para ocorrer a transição.

Temos da mecânica quântica que a variação da energia envolvida no processo de transição de um estado fundamental para um estado excitado corresponde ao comprimento de onda característico da transição eletrônica:  $\Delta E_{i_0 \rightarrow i_1} = \frac{hc}{\lambda} = \hbar \omega$ . Ao cessar a fonte incidente, pode ocorrer a emissão de luz pela re-radiação,

ou seja, a liberação da energia equivalente a absorvida quando um elétron retorna ao seu estado eletrônico fundamental, o que é designado como espalhamento Rayleigh.

Em um pigmento natural temos diversas transições de estados e relacionamos as energias envolvidas como a somatória das transições que ocorrem em todos os estados excitados, definimos assim o *coeficiente de absorção molar*, como uma constante de proporcionalidade relativa a absorbância total de um composto. Essa relação é descrita pela lei de Lambert-Beer, cujo enunciado “A intensidade de um feixe de luz monocromática decresce exponencialmente à medida que a concentração de absorvente aumenta aritmeticamente”, pode ser expresso da forma

$$\log \left( \frac{I_0}{I} \right) = A = \varepsilon \lambda c, \quad (1)$$

sendo  $A$  a absorbância, relacionada a razão entre a radiação incidente ( $I_0$ ) e a fração transmitida ( $I$ );  $\varepsilon$  que pode ser definido como a absorvidade molecular ou como o *coeficiente de absorção molar* para um determinado composto e expresso em  $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ,  $\lambda$  que representa o comprimento de onda incidente ( $\text{cm}^{-1}$ ) e,  $c$  a concentração do elemento absorvente ( $\text{mol} \text{v}^{-1}$ ).

A literatura é farta na descrição dos fenômenos de espectroscopia e da implicação da lei de Lambert-Beer nos compostos orgânicos, apenas para citar, recomendamos a quem queira saber um pouco mais as referências [18-20] entre uma infinidade de títulos disponíveis. Na prática, a consequência da lei de Lambert-Beer está resumida na Tabela 1, na qual estão dispostas as relações entre energia incidente e cor resultante observada [21].

Tabela 1 - Absorbâncias e cores complementares [21].

Intervalo de comprimento de onda (nm)	Cor absorvida	Cor observada
650-780	Vermelho	Azul esverdeado
595-650	Laranja	Verde azulado
560-595	Amarelo-verde	Roxo
500-560	Verde	Roxo-vermelho
490-500	Verde azulado	Vermelho
480-490	Azul esverdeado	Laranja
435-480	Azul	Amarelo
380-435	Violeta	Amarelo-verde

Em animais, e aí incluem os seres humanos, os pigmentos que caracterizam a cor da pele são denominadas melaninas. As melaninas também são estruturadas em base fenólicas e se polimerizam em pequenos grânulos não superiores a  $0,7 \mu\text{m}$  uniformemente distribuídos sobre a cútis. Seres com deficiência de pigmentação são os chamados albinos.

## 2.2. Cor estrutural

A cor estrutural difere dos mecanismos descritos para os pigmentos por não serem geradas devido a presença

de compostos cromóforos. As cores e padrões como os observados em uma asa de borboleta, por exemplo, são resultado de múltiplas reflexões internas associadas a fenômenos de interferência ótica como brevemente comentado. As asas das borboletas apresentam estruturas micrométricas (cada escama tem aproximadamente  $100 \mu\text{m}$  de comprimento por  $50 \mu\text{m}$  de largura) [22] parcialmente sobrepostas de forma periódica similar a telhas cerâmicas em um telhado, somando entre 200 a 500 escamas por milímetro quadrado [22].

Cada escama individualmente é constituída por microfibras caracterizando uma estrutura corrugada formada por calhas, ou lamelas, com espessuras inferiores a  $1 \mu\text{m}$  regularmente espaçadas entre si. De uma forma geral, veremos que o espaçamento entre as calhas é o principal parâmetro que dita a coloração final. Essas calhas têm uma estrutura interna complexa com diversas paredes lamelares intercaladas que são responsáveis por múltiplas reflexões internas e eventos de interferência que geram o efeito visual. Detalhes da real estrutura de uma asa de borboleta da espécie *Blue Morpho*, podem ser visualizados através de imagens geradas por microscopias eletrônicas, como as apresentadas na Fig. 5, (imagens disponibilizadas pela NISE - Nanoscale Informal Science Education) [23].

São diversas as possibilidades de configurações encontradas nas asas das borboletas, gerando uma série de fenômenos óticos além da simples reflexão, como efeitos de refração, fluorescência e iridescência [7, 25]. Embora a geração da cor estrutural tenha sido caracterizada a muitos anos, a presença de pigmentos nestas asas só foi totalmente descartada após uma série de análises realizadas ao longo da década de 1999 a 2009 [26-28].

### 3. Modelo simples de geração de cor resultante da difração e interferência de luz

Diversas abordagens têm sido apresentadas para explicar o fenômeno de luz estrutural. Desde conceitos simples envolvendo a ótica clássica [29], a complexos modelamentos considerando interações eletromagnéticas [30] e simulações computacionais com base em elementos finitos relacionando padrões estruturais e cor resultante [31]. O objetivo aqui é o de colocar de forma simples e didática os princípios básicos da geração de cor estrutural, sem maior aprofundamento fenomenológico, tomando sempre como referencia as características nanoestruturais encontradas na espécie *Blue morpho* (Fig. 5).

Iniciando pelas relações físicas das interferências geradas pela reflexão e refração em multicamadas, temos na descrição mais simples, a interferência gerada por uma única lamela semitransparente ao ar, na qual parte da luz incidente é imediatamente refletida e parte refratada com posterior reflexão conforme ilustrado na

Fig. 6.

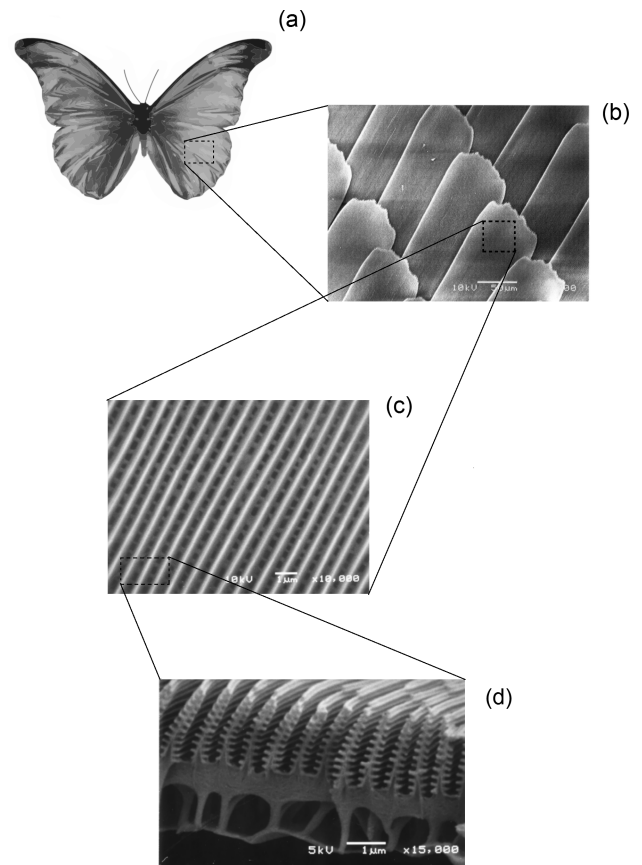


Figura 5 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura da estrutura da asa de uma borboleta da espécie *Blue morpho* (a). Aspecto superficial da disposição das escamas (b); Detalhe da estrutura corrugada de uma escama, na qual o espaçamento regular entre as calhas (próximos a  $0,5 \mu\text{m}$ ), resultam neste caso em uma coloração azul intensa (c); Visualização lateral da complexa estrutura escalonada das calhas (nanofibras) que compõem a escama (d). Fonte: Imagem (a): domínio público [24]. Imagens (b, c, d) cortesia de Shinya Yoshioka, Osaka University (Japão) com reprodução autorizada para fins educacionais [23].

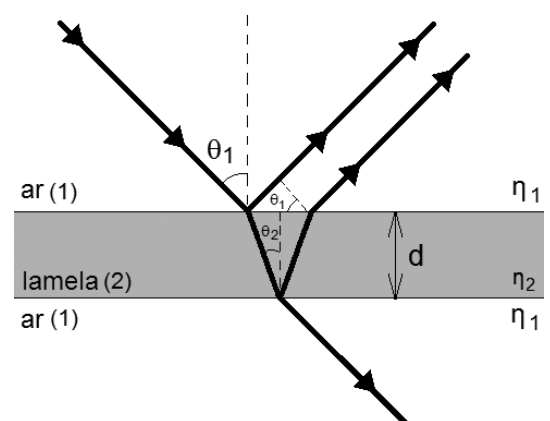


Figura 6 - Interferência construtiva por reflexão em 2 interfaces de uma única lamela de espessura  $d$ .

Vemos neste modelo que a formação de uma interferência construtiva se dá pela combinação das reflexões após a passagem de luz em dois meios homogêneos com

diferentes índices de refração, ou seja, o ar com  $\eta_1$  (meio 1) e a lamela com  $\eta_2$  (meio 2). Uma fração da onda incidente é refletida na primeira superfície com direção simétrica em relação a normal gerando um desvio de fase de  $2\theta_1$ . A fração transmitida é refratada ao longo do meio lamelar em um ângulo  $\theta_2$  com relação a normal até ser atingir a segunda interface tendo novamente uma porção refratada e uma refletida em fase com a incidente. Se  $\eta_1 \neq \eta_2$ , podemos entender esse mecanismo como uma mesma onda que se propagada com velocidades diferentes em diferentes meios.

Raciocinando em termo de velocidade de propagação, podemos definimos assim o índice de refração como a razão das velocidades ( $\eta = v_1/v_2$ ), sendo  $v_1$  e  $v_2$  as velocidades de propagação da onda nos respectivos meios 1 e 2. Essa relação pode ser expressa considerando a razão entre o ângulo refratado, ou seja,  $\eta = \sin \theta_1 / \sin \theta_2$ , sendo essa relação denominada lei de Snell-Descartes e normalmente expressa na forma

$$\eta_1 \sin(\theta_1) = \eta_2 \sin(\theta_2). \quad (2)$$

Uma elegante dedução para a lei de Snell-Descartes foi apresentada por Fassarella em 2007 nesta mesma revista [32], seguindo cada estágio da trajetória de uma luz monocromática ao se propagar em meios com índices de refração variáveis.

Retomando a asa da borboleta temos que sua estrutura se caracteriza por múltiplas lamelas ordenadamente dispostas em cada escama, o que leva a um modelo, de múltiplas reflexões, como o simplificado na Fig. 7. Assumindo que  $\eta_2 > \eta_1$ , e que nas superfícies a reflexão ocorre sempre com a mesma mudança de fase, podemos definir o comprimento de onda resultante da interferência construtiva como [33]

$$m\lambda = 2(\eta_1 d_1 \cos \theta_1 + \eta_2 d_2 \cos \theta_2). \quad (3)$$

Sendo a reflexão máxima aquela que ocorre na interface lamela-ar, ou seja

$$\left(m - \frac{1}{2}\right) \lambda = 2\eta_2 d_2 \cos \theta_2. \quad (4)$$

Vemos pela relação geométrica da Fig. 6 que, para a ocorrência de interferência construtiva, a Eq. (4) assume a forma

$$m\lambda = 2\eta_2 d_2 \cos \theta_2. \quad (5)$$

Esta relação recebe o nome de equação de Fresnel. Como  $\lambda$  é o comprimento de máxima refletividade e a reflexão segue uma função cosseno, teremos interferência construtiva com máxima intensidade para  $m$  assumindo valores inteiros, pares ou ímpares, refletindo

em ângulos positivos ou negativos com relação a normal.

Temos assim que num sistema multicamadas para ocorrer uma interferência construtiva duas condições se fazem essenciais: i) primeiro que a superfície da parede (ou da lamela) seja refletiva e, ii) que as porções das ondas refratadas sejam refletidas em uma mesma fase [34]. Quando os caminhos óticos, definidos pelo índice de refração multiplicado pela sua espessura ( $\eta_i d_i$ ) são iguais, tanto para lamelas como para o espaço (ar), temos uma situação definida como “multicamadas ideais”, a qual como veremos, não é o caso das asas das borboletas [35].

Em um sistema lamelar regular, como o esquematizado na Fig. 7, todas as ondas sofrem desvio no meio mas geram interferência construtiva. O resultado visual nesta condição são reflexões de cores intensas (saturadas), enquanto que em um sistema no qual ocorrem interferências não-construtivas, as reflexões resultam em cores menos intensas, ou seja, em matizes mais claras.

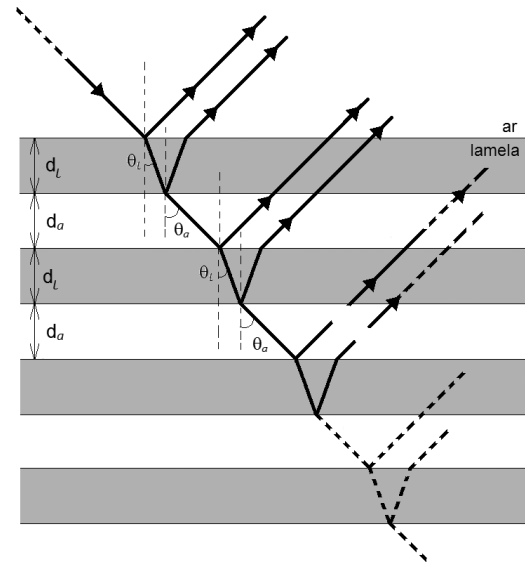


Figura 7 - Interferência em sistema multicamadas, com índices de refração  $\eta_a > \eta_b$ .

A Eq. (5) é conhecida em inglês como *grating equation*, algo como “equação de grade” ou de “rede” em analogia a uma grade de difração e estabelece a condição de espalhamento de uma radiação incidente conforme teorizado por William L. Bragg para planos de refração espaçados a uma distância regular ( $d$ ) entre si e próxima ao comprimento da onda incidente [36]. O desenvolvimento teórico do princípio de difração por grade foi desenvolvido em 1913 [37], confirmando os dados obtidos experimentalmente o que levou Bragg a receber o Nobel de Física em 1915.

A importância da equação de Bragg é que esta relaciona o espaçamento entre os pontos da rede, em nosso caso as lamelas, com os ângulos de difração ( $\theta_i$ ) e a comprimento de luz refratada ( $\lambda$ ). Olhando esta situação como uma radiação policromática incidente (luz branca, por exemplo), temos a condição da Fig. 8, na

qual o observador enxerga tons ou matizes diferentes para diferentes ângulos. Esse fenômeno é facilmente observável ao inclinarmos um CD de policarbonato em diversos ângulos com relação ao observador, que se comporta como uma rede de difração, refletindo diferentes comprimentos de onda em diferentes direções decorrentes das difrações que se dão nas minúsculas trilhas de gravação presentes no interior do disco.

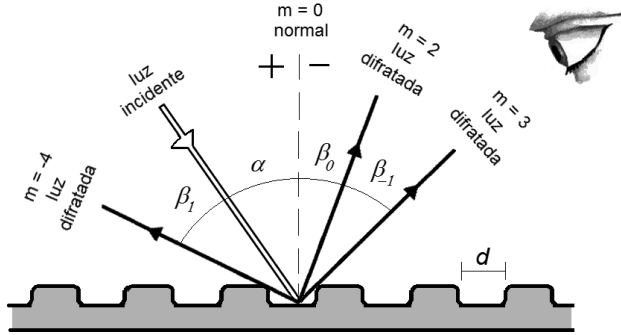


Figura 8 - Esquema da do espalhamento em uma rede de difração.

Para uma interface simples ar-lamela, como a representada na Fig. 6, o coeficiente de reflexão é uma função da razão absoluta das refrações dos meios, ou seja

$$r^2 = \left( \frac{n_l - n_a}{n_l + n_a} \right)^2. \quad (6)$$

Considerando o índice de refração do ar como  $\eta_1 = 1$  e do da lamela (quitina, um polímero translúcido) como  $\eta_2 = 1,57$  [38], temos  $r^2 = 0,049$  ou seja 4,9%. Para um sistema multicamadas, a relação é expandida assumindo a forma [35]

$$|R|^2 = \frac{2pr^2}{1 + (2p - 1)r^2}. \quad (7)$$

Sendo  $p$  o número de lamelas, definindo assim o *coeficiente de reflectância de Fresnel*. A reflectância de uma superfície é a relação entre a intensidade do feixe refletido e transmitido e, de forma gráfica, podemos visualizar o coeficiente de Fresnel em função do número de lamelas ( $p$ ) regularmente espaçadas, como a curva da Fig. 9. Vemos que quanto maior o número de lamelas maior será a fração refletida.

Temos que ter em mente que o comportamento descrito na Fig. 7 é apenas uma representação idealizada do real comportamento ótico de uma asa de borboleta. O gráfico da Fig. 9 representa o cálculo de valores obtidos para apenas 70 lamelas ( $p = 70$ ) em uma única superfície (escama) e considera a reflectância como consequência apenas de interferências construtivas. A condição real é consideravelmente mais complexa, mas o importante aqui é observar como se dá a dependência da reflectância, por refrações em fase em função do número de lamelas.

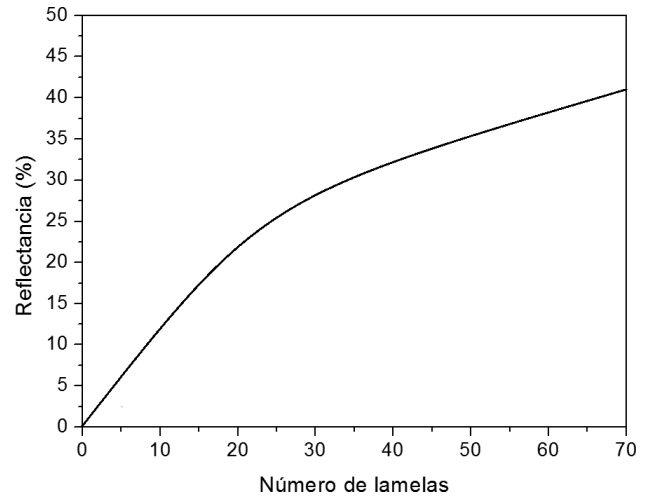


Figura 9 - Curva com base na Eq. (7) para a porcentagem de feixe refletido (reflectância) em função de um número limitado de lamelas espaçadas a uma mesma distância  $d$  entre si. A curva foi traçada para parâmetros próximos ao de uma asa real de borboleta.

Mesmo nestas condições simplificadas podemos, segundo Land [35] estimar, de forma também aproximada, o comprimento de onda predominante considerando o caso ideal em que  $\cos^2\theta_i > r^2$ . Ou seja, como a onda ao incidir em um meio (com  $\eta_i$ ), apresentaria um ângulo de refração  $\theta_i$  graus de defasagem com relação ao meio anterior, isto é

$$\theta_i = \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right) n_i d_i. \quad (8)$$

Podemos assim considerar a reflectância como

$$|R|^2 = \frac{1}{1} + \frac{4m^2 (r^2 - \cos^2\theta_i)}{r^2 (1 - m^2)^2}. \quad (9)$$

Para

$$m = \frac{\left[ 1 - \sqrt{\frac{r^2 - \cos^2\theta_i}{\sin^2\theta_i}} \right]^p}{\left[ 1 + \sqrt{\frac{r^2 - \cos^2\theta_i}{\sin^2\theta_i}} \right]^p}. \quad (10)$$

Quando  $p$  (número de lamelas) é muito grande ( $p \rightarrow \infty$ ), temos que  $|R|^2 \rightarrow 1$ , ou seja, a reflectância máxima (100%) é conseguida. Assumindo novamente dois meios: ar com  $\eta_1 = 1$  e lamelas de quitina  $\eta_2 = 1,57$  conseguimos representar a Eq. (9) de forma gráfica, também em função do número de lamelas (Fig. 10) para  $\lambda$  de 560 nm e  $m = 1$ .

A Fig. 10 nos indica que a reflectância aumenta com o número de lamelas e que após atingir o máximo, o aumento subsequente de lamelas proporciona o estreitamento do espectro para um comprimento de onda definido intensificando a cor visualizada.

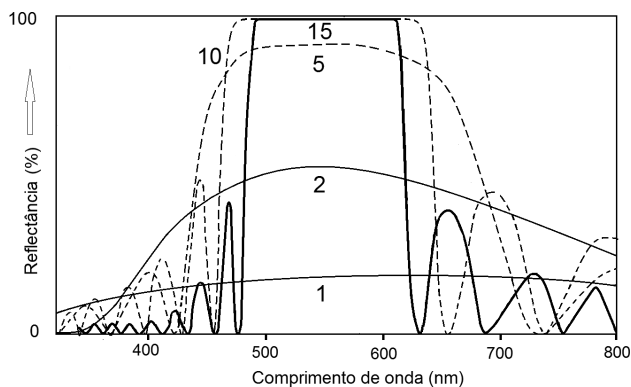


Figura 10 - Espectro de reflectância em função do número de lamelas (numeração ao lado das curvas), segundo resolução da Eq. (10). Realizado em programa MathCad v. 14.

Em estudo realizado em 2002, Kinoshita e colaboradores [39] modelaram matematicamente a refletividade em uma estrutura de seis lamelas escalonadas, em uma tentativa de reproduzir as observadas nas asas de borboleta *Blue Morpho* (Fig. 5d), usando os índices de difrações do ar e da quitina, porém simplificando as estruturas como padrões regulares e idênticos. O cálculo consistiu em separar esse conjunto de lamelas e estimar como seria a refletividade em função da distância entre os blocos e não somente de seu número. O modelo avaliou a reflectância no comprimento de onda de 480 nm, indicando que ocorre um decaimento do tipo exponencial com o aumento da distância entre as lamelas, conforme reproduzido na Fig. 11. Cabe resaltar que para esse comprimento de onda a máxima reflexão ocorreu quando as lamelas estão separadas a uma distância próxima a 300 nm e quase não refletem quando as lamelas se encontram separadas em espaços superiores a 1400 nm entre si. Os espaços em que se deram as máximas reflexões, novamente são bastante próximos as medidas microscópicas em asas reais [22, 27, 35]. A perda de refletividade ao serem distanciadas o conjunto de lamelas se dá provavelmente pela geração de interferências incoerentes e por uma maior absorção da radiação incidente [39].

Outra aproximação simples que pode ser realizada é estimar qual o espaçamento entre as lamelas que sob a exposição em luz branca gera uma interferência coerente em determinado comprimento de onda, caracterizando assim a cor observada. Esta aproximação é possível aplicando a Eq. (5). Em termo prático, imaginemos a reflexão a  $45^\circ$  com relação ao plano normal da asa. Consideramos o índice de refração do ar como  $n = 1$  e a geração de refração de primeira ordem como a predominante ( $m = 1$ ), temos ao aplicar a equação para cor azul intensa ( $\lambda = 470$  nm), encontramos para  $d$  (distância entre as lamelas) aproximadamente 170 nm. De mesma forma para amarelo intenso ( $\lambda = 580$  nm) o espaçamento calculado é de 200 nm e para o vermelho ( $\lambda = 700$  nm) as lamelas devem estar separadas em torno de 250 nm entre si. Embora as condições sejam

simplificadas, as distâncias calculadas entre as lamelas estão muito próximas das medidas reais realizadas diretamente sobre as asas através de recursos microscópicos [40, 41].

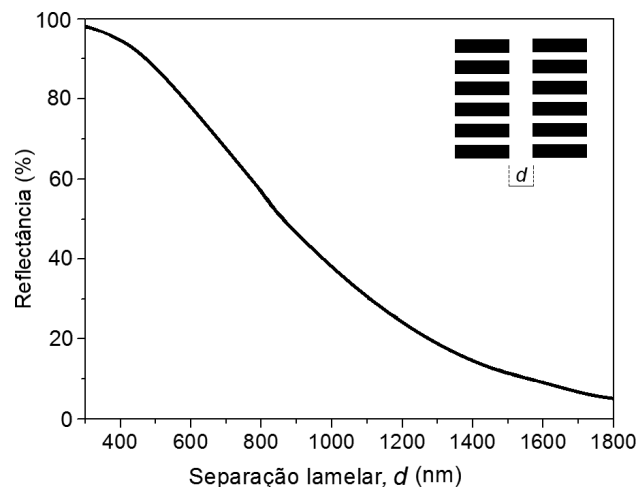


Figura 11 - Comportamento da reflectância para camadas alternativas em função do espaçamento entre as lamelas escalonadas simulando estruturas reais da asa da borboleta. Calculada para comprimento de onda  $\lambda = 480$  nm e estruturas de 6 lamelas em cada coluna. (baseado em Kinoshita e cols., [39]).

O modelo aqui apresentado de reflexão-refração sobre multicamadas foi desde o princípio idealizado com a incidência de luz gerando reflectância em função de interferências coerentes, como ilustrado na Fig. 12(a). Temos que ter claro que na realidade este efeito é consideravelmente mais complexo, sendo resultantes de inúmeras reflexões-refrações que ocorrem entre as camadas de incidências secundárias decorrentes das próprias difrações nas lamelas internas. O esquema da Fig. 12(b) ilustra uma condição mais próxima a real.

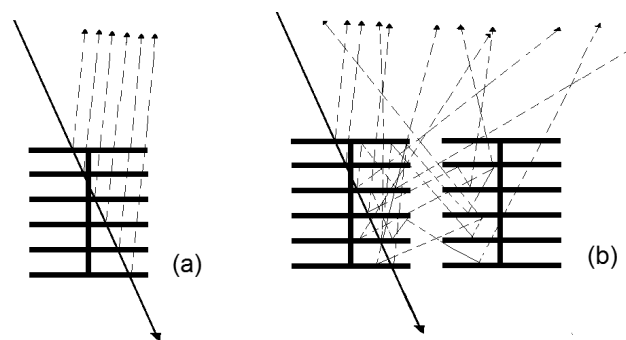


Figura 12 - Ilustração de possíveis padrões de difração em multicamadas escalonadas. Em (a) condição de difração construtiva ideal (aqui considerada) em (b) situação de múltiplas reflexões internas ilustrando uma condição mais próxima a real e de superior complexidade.

#### 4. Aplicações nanotecnológicas bio-inspiradas

Os melhores exemplos de aplicação prática dos conceitos de cor estrutural na confecção de dispositivos

são os empregados na preparação de cristais fotônicos. Os cristais fotônicos são estruturas tridimensionais periódicas, normalmente de materiais cerâmicos, dispostos de forma a configurar uma malha nanométrica com cavidades definidas a semelhança de uma colmeia [42]. A matriz e as cavidades podem ser intercaladas com meios de diferentes índices de refração, resultando em um sistema com a capacidade de atuar sobre os fótons incidentes, confinando ou limitando a propagação da luz em seus diversos meios [43]. Na natureza as opalas apresentam estas configurações.

Esse arranjo estrutural permite assim, ao variar as distancias ou propriedades de cada meio, controlar e manipular do fluxo de luz possibilitando a confecção de guias óticos, ideais para a fabricação de fibras ou microchips capazes de transmitir grandes capacidades de dado [44]. A aplicação desses cristais na confecção de lentes, membranas ou tintas que alteram a coloração já foram propostos [45].

A indústria japonesa foi, contudo, a primeira a utilizar os conceitos da cor estrutural e produzir nanoestruturas escalonadas baseadas nas asas das borboletas. Por técnicas de evaporação e deposição, camadas de SiO<sub>2</sub> foram crescidas em trilhas com espaçamentos variados, gerando efeitos diversos sob a incidência de luz [27]. Embora as justificativas para essas réplicas tenham sido inicialmente descritas como recursos para estudos óticos, configurações similares levaria a confecção de estruturas totalmente absorvedoras ou geradoras de reflexões incoerentes. Estas são as bases das chamadas superfícies “invisíveis”. O uso militar dessa tecnologia é evidente, principalmente para o desenvolvimento das tintas que tornariam superfícies não detectadas por radares.

O efeito de “aprisionamento” de radiação já foi testado com o objetivo foi elevar a eficiência de células solares. Para tanto lamelas de TiO<sub>2</sub> crescidas por deposição coloidal, seguindo padrões geométricos observados na espécie *Papilio paris* [46] indicaram, que a reprodução de uma estrutura invertida das asas dessa borboleta eleva incidência de radiação na base vítrea coletora.

A geração de cor intensa, como o verde, foi recentemente conseguida pela universidade de Cambridge na Inglaterra ao reproduzir em laboratório a estrutura encontrada nas asas da borboleta do tipo *Papilio blumei*. Esta nanoestrutura foi conseguida pela formação de lamelas por deposição alternada de nanopartículas de titânio e alumino sob uma superfície polimérica [47]. O resultado foi um efeito visual semelhante ao verde típico da *Papilio blumei* e foi indicada pelos autores como tecnologia ideal para a estampagem de células de dinheiro ou ingressos, as quais seriam quase impossíveis de falsificação.

A indústria têxtil japonesa Teijin Fiber Ltd, já tem em sua linha de produção tecidos a base de fibras de poliéster, de espessuras de 700 nm, regularmente

espaçadas e trançadas. A disposição das fibras foi inspirada na asa da borboleta *Blue Morpho* e recebeu o nome comercial de Nanofront© [48]. Esta malha apresenta coloração viva intensa e é indicada, segundo o fabricante para efeitos de sinalização. Seriam ideais para a confecção de jaquetas ou uniformes de alta visibilidade, assim como revestimento de capacetes de motociclista com alta refletividade de luz incidente.

Esses, sem dúvida, são apenas alguns exemplos das possibilidades que a reprodução da cor estrutural permite. Com o avanço das técnicas de manipulação em nanoescala inúmeras outras aplicações certamente serão vislumbradas.

## 5. Agradecimentos

Ao CNPq e a Rede AgroNano (Embrapa).

## Referências

- [1] D.A. Roff, *The Evolution of Life Histories: Theory and Analysis* (Chapman & Hall, New York, 1993), 548 p.
- [2] M.G. de Viedma, J.R. Baragaño e A. Notario, *Introducción a la Entomología* (Ed. Alhambra, Madrid, 1985), 207 p.
- [3] M.J. Scoble, *The Lepidoptera: Form, Function, and Diversity* (Oxford University Press, Oxford, 1992), 404 p.
- [4] E.S. Sousa, *Borboletas e Mariposas: Fauna de Lepidópteros do Bioma Cerrado*, in [www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia16/AG01/arvore/AG01\\_81\\_911200585235.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia16/AG01/arvore/AG01_81_911200585235.html).
- [5] D.J. Futuyma, *Evolutionary Biology* (Sinauer Associates, Massachusetts, 1997), 571 p.
- [6] H. Ghiradella, in: *Encyclopedia of Insects*, edited by V.H. Resh and R.T. Cardé (Academic Press, London, 2009), p. 213-220.
- [7] H. Ghiradella, *Appl. Opt.* **30**, 3492 (1991).
- [8] H.F. Nijhout, *The Development and Evolution of Butterfly Wing Patterns* (Smithsonian Institution Press, Washington, 1991), 305 p.
- [9] D.P. Martins e M.S. Barbeitos, in: *Ecologia e Comportamento dos Insetos*, (UFRJ, Rio de Janeiro, 2000), Série Oecologia Brasiliensis, v. 8, p. 149-192.
- [10] C.W. Mason, *J. phys. Chem.* **30**, 383 (1926); C.W. Mason, *J. Phys. Chem.* **31**, 321 (1927); C.W. Mason, *J. Phys. Chem.* **31**, 1856 (1927).
- [11] J-H. Chen, Y-C. Lee, M-T. Tang and Y-F Song, *AIP Conf. Proc.* **879**, 1940 (2006).
- [12] R. Hooke, *Micrographia*, reprinted (Dover Publications, Inc., New York, 2003). apud S. Kinoshita and S. Yoshioka, *Chem. Phys. Chem.* **6**, 1442 (2005).
- [13] A.R. Parker, *J. Exp. Bio.* **201**, 2343 (1998).
- [14] S. Kinoshita, *Structural Colors in the Realm of Nature* (World Scientific Publishing, Singapore, 2008) p. 3-6.
- [15] T. W. Goodwin, *Plant Pigments* (Academic Press, London, 1988), 362 p.



- [16] J.V. Carvalho, *Luz e Cor (3)* (Apostila do Colégio Ari de Sá Cavalcanti. Fortaleza, 2011), disponível em [www.aridesa.com.br/servicos/click\\_professor/celio\\_normando/ci/unhbox\voidb@x\bgroup\let\unhbox\voidb@x\setbox\@tempboxa\hbox{e\global\mathchardef\accent@spacefactor\spacefactor}\accent94e\egroup\spacefactor\accent@spacefactorncias\\_em\\_noticias/luz\\_e\\_cor\\_n3.pdf](http://www.aridesa.com.br/servicos/click_professor/celio_normando/ci/unhbox\voidb@x\bgroup\let\unhbox\voidb@x\setbox\@tempboxa\hbox{e\global\mathchardef\accent@spacefactor\spacefactor}\accent94e\egroup\spacefactor\accent@spacefactorncias_em_noticias/luz_e_cor_n3.pdf).
- [17] J.M. Berg, J.L. Tymoczko and L. Stryer L, *Biochemistry* (W. H. Freeman, New York, 2002). 1026 p.
- [18] E.S. Stern and C.J. Timmons, *Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry* (Edward Arnold, London, 1970), 284 p.
- [19] A. Knowles and C. Burgess, *Spectrophotometry, Luminescence and Colour* (Elsevier Science, Amsterdam, 1995), 452 p.
- [20] F.M. Mirabella, *Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998), 411 p.
- [21] H. Zollinger, *Color Chemistry* (Wiley-VCH, Weinheim, 2001), 550 p.
- [22] M. Srinivasarao, *Chem. Rev.* **99**, 1935 (1999).
- [23] Nanoscale Informal Science Education. Image Collection: Butterfly. Disponível em [www.nisenet.org/image-collection/butterfly](http://www.nisenet.org/image-collection/butterfly).
- [24] [www.publicdomainpictures.net/](http://www.publicdomainpictures.net/)
- [25] J. Huxley, *Proc. Roy. Soc. Lond. (B)* **193**, 441 (1976).
- [26] P. Vukusic, J.R. Sambles, C.R. Lawrence and R.J. Wootton, *Proc. Roy. Soc. Lond. (B)* **266**, 1403 (1999).
- [27] K. Watanabe, T. Hoshino, K. Kanda, Y. Haruyama and S. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, L48 (2005).
- [28] A. Saito, Y. Miyamura, Y. Ishikawa, J. Murase, M. Akai-Kasaya and Y. Kuwahara, *Proc. SPIE.* **7205**, 720506 (2009).
- [29] H. Tabata, K. Kumazawa, M. Funakawa, J. Takimoto and M. Akimoto, *Opt. Rev.* **3**, 139 (1996).
- [30] R.T. Lee and G.S. Smith, *Appl. Opt.* **48**, 4177 (2009).
- [31] C. Mandal and H. Qi, *IEEE Trans. Vis. Comp. Graph.* **6**, 265 (2000).
- [32] L. Fassarella, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **29**, 215 (2007).
- [33] T.R. Matin, M.K. Leong, B.Y. Majlis and I.C. Gebeshuber, in: *The Third Nanoscience and Nanotechnology Symposium*. Bandung, Indonésia, 2010, p. 5-14.
- [34] D.C. Giancoli, *Physics for Scientists and Engineers with Modern Physics* (Prentice Hall, New Jersey, 2000), 976 p.
- [35] M.F. Land, *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **24**, 75 (1972).
- [36] O. Santin-Filho, *Quím. Nova* **18**, 574 (1995).
- [37] W.L. Bragg, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **17**, 43 (1913).
- [38] C.G. Bernhard, W.H. Miller and A.R. Møller, *Acta Physiol. Scand.* **63**, 1 (1965).
- [39] S. Kinoshita, S. Yoshioka, Y. Fujii and N. Okamoto, *Forma* **17**, 103 (2002).
- [40] D.G. Stavenga, M.A. Giraldo and H.L. Leertouwer, *J. Exp. Biol.* **213**, 1731 (2010).
- [41] P. Vukusic and J. Noyes, in: *Bionanotechnology II: Global Prospects* (CRC Press, Boca Raton, 2011), p. 497-518.
- [42] J.M. Martinez, R.A. Garcia y P.C. Garay, *Heteroestructuras de Cristal Fotónico: Una Introducción al Estudio de las Propiedades Ópticas* (Editorial Académica Española, Lap Lambert, and Saarbrücken, Alemanha, 2012), 108 p.
- [43] C.J. Silva Junior, *Cristais Fotônicos e Luz Lenta*. Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Federal de Alagoas, 2011, 74 p.
- [44] J-M. Lourtioz, H. Benisty, V. Berger, J-M. Gerard, D. Maystre and A. Tchebnokov, *Photonic Crystals: Towards Nanoscale Photonic Devices* (Springer-Verlag, Berlim, 2008), 514 p.
- [45] Q. Gong and X. Hu, *Photonic Crystals: Principle and Applications* (Pan Stanford Publishing, Singapore, 2012) 350 p.
- [46] W. Zhang, D. Zhang, T. Fan, J. Gu, J. Ding, H. Wang, Q. Guo and H. Ogawa, *Chem. Mater.* **21**, 33 (2009).
- [47] M. Kolle, P.M. Salgard-Cunha, M.R.J. Scherer, F. Huang, P. Vukusic, S. Mahajan, J.J. Baumberg and U. Steiner, *Nature Nanotechnology* **5**, 511 (2010).
- [48] Nanofront, in [www.teijinfiber.com/english/products/specifics/nanofront.html](http://www.teijinfiber.com/english/products/specifics/nanofront.html).