

PHOSPHORESCENCIA

Prof. NEY CABRAL

Cathedratico de Physica Biologica.

Phosphorescencia é a maior, ou menor luminosidade adquirida por algumas substancias, durante sua exposição á luz intensa.

Essa emissão de luz não é acompanhada de elevação thermica e persiste, depois de cessada a energia efficiente.

Outrôra, tinha appellido de *fluorescente* o corpo que, recebendo raio luminoso em local escuro, adquiria brilho capaz de diffundirse em todas as direcções, mas extinto quando cessava a acção luminosa. Eram exemplos a fluorina, a solução de eosina, o spatho-fluor e as soluções de quinino.

Se persistente o brilho, o corpo recebia nome de *phosphorescente*.

Durou essa divisão até ao apparecimento do *phosphoroscopia*, apparelho com que E. BECQUEREL mostrou não ser a extinção de brilho, nos corpos fluorescentes, simultanea com o seu afastamento do raio excitador.

A luminosidade persiste maior, ou menor tempo, se observado o corpo ao phosphoroscopia.

Não ha fronteira nitida, separando phosphorescencia e fluorescencia. Tudo depende da duração de um mesmo phenomeno.

O phosphoroscopia mostra que ha lumino-

sidades que duram apenas poucos millesimos de segundo.

Se o sulfureto de calcio phosphorêa durante 30 horas (após exposição á luz solar, ou artificial), o diamante emite luz por 1 hora, o spatho de Islandia fica luminoso durante 0",3, o corindon 0",05 e alguns platino-cyanetos brilham apenas 0",00025.

Outra observação: quando postos á temperatura do ar liquido, os corpos fluorescentes adquirem persistente brilho.

O mesmo succede se adicionamos gelatina ás soluções fluorescentes.

Ainda mais: os fluorescentes e os phosphorescentes, sob acção dos raios ultra-violetas, dos cathódicos e dos de ROENTGEN, exhibem igual luminosidade, apenas com persistencia variavel, depois de cessada a acção estimulante.

Ha, pois, duas phases: a de luminosidade e a de duração do phenomeno, o que justifica a idéa de BRUNINGHAUS em reunir todos os factos sob o titulo de phosphorescencia, dividindo-a em *ephemera* e *persistente*.

A phosphorescencia fugidia é comum aos liquidos e aos gazes; a demorada é propria dos sólidos.

O azotato de uranio, se aquecido, entra em

fusão e perde sua phosphorescencia, readquirida quando recupera o estado sólido.

Os *gazes* só mostram luminosidade ephemera. Faz excepção o oxygenio, cujo brilho persiste após passagem da descarga electrica, ou após acção da luz ultra-violeta.

Ainda maior é a phosphorescencia do oxygenio, quando misturado a outros gases, como o azoto, o vapor de acido sulfurico, etc.

Tambem os vapores de mercurio têm luminosidade muito nitida, aproveitada nas lampadas productoras de raios ultra-violetas.

Sob acção da luz, os vapores de sódio e de potassio conquistam brilho ephemero.

Os *liquidos* têm phosphorescencia rápida, como se observa nas soluções de sulfato de quinino, de saes de uranio, de eosina, de fluoresceina, de chlorophylla, etc. A sua luminosidade pouco sobrevive á causa productora.

Todos os pontos do liquido emittem luz, em todas as direcções. Essas radiações induzidas não são polarizadas e têm espectro mui diverso do da luz inductora.

Os *sólidos* possuem luminosidade demorada, muito dependente da fórma crystallina do corpo.

O brilho adquirido pelos sulfuretos alcalino-terrosos depende dos traços de impurezas que esses corpos contêm.

A phosphorescencia do diamante, por exemplo, decorre do oxydo de magnésio, do de calcio e do ferro. Esses corpos constituem 2% das cinzas do diamante queimado, como observou G. LE BON.

Os saes de uranio são a unica excepção: mostram luminosidade persistente, quando em estado de pureza, facto que se attribue á sua estrutura atomica.

O SYSTEMA PHOSPHORESCENTE

Exceptuados os saes de uranio, brilhantes quando puros, todo systema phosphorescente é formado pela união de duas substancias,

diversamente denominadas pelos varios autores que se têm dedicado ao assumpto:

Autor	Substancia A	Substancia B
URBAIN.	Excitador	Diluyente
BRUNINGHAUS. . .	Phosphorogenio	Diluyente
KOWALSKY. . . .	Luminóphoro	Electronogenio

Em imagem feliz, MATOUT assemelha o systema phosphorescente a um instrumento de córda, em que o phosphorogenio é a córda vibrante, o diluyente é a caixa de resonancia, e a energia (luminosa, mechanica, thermica) é o arco, agente da vibração sonora.

A luz emittida pelo systema tem espectro incompleto. A's vezes, elle é continuo, mas falho nas extremidades. Outras vezes, ha lacunas em sua parte central. Mas essa luz é capaz de dar luminosidade a outros corpos, maxime se possuir raios azues e violetas.

O raio produzido por um corpo phosphorescente tem determinado λ , proprio dessa substancia, do mesmo modo que a luz emittida por um gaz possui λ , caracteristico desse gaz.

LEI DE URBAIN

Postas, em uma série de tubos, uma mesma quantidade de diluyente e porções pequenas, mas gradualmente crescentes, de phosphorogenio, verifica-se que, sob igual excitação, surge a luminosidade nos primeiros tubos. Augmenta essa phosphorescencia, lento e lento, nos tubos seguintes, até adquirir seu maximo de intensidade, quando, para a mesma quantidade de diluyente, ha determinada proporção de phosphorogenio. Depois, a luminosidade mingua, apezar da grande dóse de excitador.

Essas substancias exigem, pois, que haja entre ambas determinada proporção, para

que a luminosidade exhiba o seu maximo. E' a lei do *optimo*, criada por URBAIN.

Vale a lei, quando a substancia phosphorogena possui espectro continuo. Se este for discontinuo, cada raia, ou cada faixa mostrará o maximo brilho para variaveis proporções.

A lei de URBAIN independe da natureza do agente excitativo, é verificada a qualquer temperatura e sempre obedecida, até se a intensidade da causa excitadora é 40 vezes maior.

LEI DE STOKES

Grande prestigio, por muito tempo, teve a lei de STOKES.

Afirmava que os raios emittidos pelo corpo phosphorescente são menos refringentes que os excitadores.

Em outras palavras: aquelles raios têm sempre maior λ do que as radiações provocadoras da luminosidade.

Se o raio excitador possui maior comprimento de onda do que o raio emittido pela substancia phosphorescente, não surge luminosidade: a luz vermelha não desperta brilho no platino-cyaneto de baryo, mas este tem na luz ultra-violeta um *optimo* excitador.

Mais exemplo: se a luz inductora é vermelha, ou amarella, não causa phosphorescencia á solução de sulfato de quinino, cuja luz induzida é azul.

Inversamente, qualquer raio do espectro dá luminosidade á solução de chlorophylla, porque é vermelha a sua luz induzida.

Os vapores de sódio e muitas substancias fazem excepção á lei, que é contrariada pelos estudos de STARK, WOOD, ACHALME, FABRE, e muitos mais, de igual quilate.

Na opinião de FABRE, o liquido phosphorescente re-absorve as irradiações de curto λ , por elle emittidas, impondo sua observação sob muito fraca espessura.

O liquido tambem absorve os raios excita-

dores, transformando-os em cor diversa, antes de os emittir.

Se um feixe luminoso incidir sobre a solução de eosina, será incapaz, após essa travessia, de dar luminosidade a solução identica, posta parallelamente á primeira, porque esta absorveu toda a energia capaz de a tornar phosphorescente.

A lei de STOKES já viveu sua época. Hoje, é possível obter-se vibração luminosa mais frequente que a da luz excitante.

ACÇÃO DA TEMPERATURA

A elevação de temperatura augmenta, em geral, a phosphorescencia, até 100°.

Depois, se o calor é maior, o brilho vai diminuindo, até extinguir-se a 500°.

No sulfureto de estroncio, observam-se curiosas mutações de cor, enquanto prosegue o aquecimento, desta sorte:

— 20°	 violeta.
+ 20°	 violeta-azul.
+ 40°	 violeta-clara.
+ 70°	 verde.
+ 100°	 amarella.
+ 200°	 alaranjada.

Se extincta pelo calor, a luminosidade não renasce, apesar de, antes de novo aquecimento, ter sido resfriada a substancia phosphorescente. Dir-se-ia que esta possui limitada somma de energia, que o calor excessivo destróe, totalmente.

Sob acção do frio, a phosphorescencia diminue, gradualmente, extingue-se em determinado grau, mas resurge quando a temperatura sóbe.

Nos sulfuretos alcalino-terrosos, a luminosidade desaparece, se resfriados entre — 70° e — 100°.

Ha excepções: a gelatina, a parafina, o celluloides e o marfim, á temperatura de — 180°, são mais phosphorescentes que á de + 20°.

NATUREZA DA PHOSPHORESCENCIA

Não concordam os pesquisadores, quando buscam explicar o phenomeno.

SCHMIDT crê na ionização do phosphorogenio no diluente.

Diversa é a hypothese de KOWALSKY, que vê na phosphorescencia uma emissão, pelo atomo, de electronios, com variavel velocidade, sob acção da luz, ou da electricidade”.

WIEDEMANN acredita em reacção chimica, provocada pelas radiações excitadoras, e admite que a substancia phosphorescente é constituída de dous corpos, um dos quaes em minima quantidade. Essa mistura recebeu de VANT’HOFF o nome de “solução solida”.

TYPOS DE PHOSPHORESCENCIA

Conforme o agente provocador do phenomeno, a phosphorescencia mostra os seguintes typos:

1. *Helio-phosphorescencia* — Damos este titulo á phosphorescencia causada pela luz solar.

Desde a mais remota época, foi conhecida uma propriedade do diamante: torna-se brilhante na escuridão, após ter sido exposto á luz do dia.

Mais recente é a verificação da phosphorescencia dos sulfuretos alcalino-terrosos (de calcio, de baryo, de estroncio).

A luminosidade exhibida pelo pó das conchas calcinadas é causada pelo sulfureto de calcio.

Distinguem-se entre si os sulfuretos alcalino-terrosos apenas pela diversidade de cor e pela rapidez com que cada qual é activado pela luz solar: para o de calcio basta um trigésimo de segundo de insolação, ao passo que o de estroncio exige muitos segundos, para adquirir phosphorescencia.

Ao contrario do que succede aos outros mi-

nerios, a calcinação não extingue o brilho dos diamantes.

Estes, extrahidos, principalmente, das minas da Bahia (Brasil), ou do Cabo, mostram-se, sempre, corados. Não ha diamante incolor.

Os do Brasil são superiores aos do Cabo, pelo brilho e pela dureza, cabendo a G. LE BON o merito de haver indicado modo facil de evitar-se possivel astucia: emquanto um auxiliar illumina com magnesio os diamantes de varias origens, o observador, collocado no escuro, distingue logo os do Brasil, muito mais phosphorescentes que os do Cabo.

Nada influe sua cor, mas sim sua origem geologica. E’ igual o brilho no diamante bruto e no polido.

Nem a pulverisação destróe tal phosphorescencia, embora tenha havido prévio aquecimento do diamante a 1.000 gráus, durante 60 horas, como bem observou o mesmo G. LE BON. Apenas, ha diminuição de brilho.

Luzes artificiaes, como o arco electrico, a luz oxhydrica e a dos bicos AUER, tambem dão phosphorescencia aos citados sulfuretos e aos diamantes.

2. *Radio-phosphorescencia* — Os raios de ROENTGEN produzem fraca phosphorescencia nos sulfuretos alcalino-terrosos, grande nos diamantes e maior nas substancias rotuladas, antigamente, como fluorescentes: platino-cyaneto de baryo, tungstato de calcio e de cadmio, vidro de uranio, petroleo, eosina, etc.

Do brilho adquirido pelo platino-cyaneto de baryo, sob acção dos raios X, deriva a fluoroscopia, ou radioscopia.

Todos os corpos citados emittem raios com λ independente do dos raios X que sobre elles agem. Sejam estes penetrantes, ou molles, sempre a luz emittida será amarella-esverdeada no platino-cyaneto de baryo, azulada no tungstato de calcio, branca-esverdeada no de cadmio, verde no vidro de uranio, etc.

3. *Radium-phosphorescencia* — Espontaneamente phosphorescentes, os saes de Rádio também despertam luminosidade nos sulfuretos alcalino-terrosos, no crystal, no platino-cyaneto de baryo, no rubi, etc.

Alguns diamantes do Cabo, pouco sensíveis á luz solar, mostram brilho intenso, se expostos á acção do brometo de Rádio.

Os do Brasil, normalmente brilhantes, exibem ainda maior phosphorescencia, quando recebem radiações activas.

A' distancia de 2 metros do Rádio, o platino-cyaneto de baryo phosphorêa com luz verde.

Os saes de lithio adquirem côr vermelha, os de sodio côr amarella.

O sulfureto de zinco guarda, por muito tempo, intenso brilho.

Se interposta uma folha de papel negro, entre a fonte irradiante e a substancia phosphorescente, o phenomeno diminue muito, indicando ser este effeito luminoso causado, principalmente, pelos raios λ , retidos pelo papel escuro.

Os saes de actinio possuem, também, phosphorescencia espontanea, que GIESEL attribue ao didymo, cujas raias brilhantes surgem no espectro do actinio.

Crêm muitos autores que as impurezas têm grande responsabilidade na phosphorescencia dos corpos radio-activos.

Só a uranyla emite luz, quando pura.

4. *Chimio-phosphorescencia* — Varias reacções chimicas motivam phosphorescencia

O que succede ao phosphoro, se posto em atmosphaera com oxygenio, foi origem do nome dado a este metalloide: elle se oxyda, espontanea e lentamente, transformando-se em acido phosphorico, emittindo continuo brilho e ionizando o ar.

Outra reacção productora de phosphorescencia é a hydratação. G. LE BON, aquecendo sulfato de quinino a 150°, viu o sal perder parte de sua agua e, logo após, a luminosidade. Resfriado, em seguida, o sulfato de

quinino hydratou-se, em contacto com o ar, recuperando seu brilho.

O mesmo autor varia a experiencia, misturando em frasco aquelle sal e o acido phosphorico anhydro, que o deshydrata e lhe rouba a phosphorescencia. Esta resurge, quando se sópra sobre a superficie da mistura.

Inversamente, a hydratação apaga a luminosidade espontanea dos saes de Rádio. Só a demorada dessecção lhes devolve a phosphorescencia.

TRAUTZ cita interessante reacção: a agua oxygenada, agindo sobre a mistura de pyrogallol e aldehydo formico, produz intenso brilho vermelho.

5. *Thermo-luminosidade* — Já foi dicto que, sob acção do calor, a phosphorescencia augmenta, até certo limite, que, excedido, a destróe definitivamente. Assim é em alguns sulfuretos, no spatho-fluor, em alguns oleos essenciaes, no giz, no talco, no topazio, etc.

O corpo phosphorescente, se aquecido, augmenta de brilho e, logo após, restitue, rapidamente, a energia recebida de emprestimo.

O giz alquire côr amarella.

O diamante brilha intensamente, apesar de receber temperatura excessiva, que nunca lhe destróe a facultade de phosphorear.

6. *Cryo-phosphorescencia* — As baixas temperaturas diminuem a phosphorescencia de muitas substancias. A' temperatura do ar liquido (— 193°), muitos corpos perdem a luminosidade, re-adquirindo-a com a volta á temperatura ordinaria.

Mas ha materias organicas que exhibem o maximo brilho, quando postas em hydrogenio liquido (— 259°). E' o que mostram o leite, os ovos, as pennas, o algodão.

Levemente luminosos á temperatura ordinaria, o celluloido, o marfim, o caúcho e a gelatina surgem muito phosphorescentes a — 180°.

No dizer de DEWAR, a phosphorescencia pelo frio é uma propriedade geral da materia.

7. *Tribo-phosphorescencia* — Muitas sub-

stancias phosphoream se submettidas a attrito, ou ch6que. E' a tribo-luminosidade.

Algumas j6 respondem a attritos leves: o assucar, o diamante, o uranio... Outras, por6m, como o silex e a fluorina, exigem forte ch6que.

A phosphorescencia 6 visivel na pedra de assucar, quando se a fragmenta na escurid6o.

Os diamantes do Cabo, pouco sensiveis 6 acc6o do calor, adquirem forte brilho, quando attritados.

O uranio metallico tem no ch6que o unico meio de ficar phosphorescente.

Se destruida, pelo calor, a luminosidade de algumas substancias, como a fluorina, s6 o attrito lhes restitue o brilho.

TSCHUGAEFF estudou a tribo-phosphorescencia de 500 corpos.

E' o typo de phosphorescencia. ephemera, mais evidente quando effectuada no v6cuo.

O mercurio, contido em tubo sem ar, emite brilho, se agitado levemente.

KARL, por6m, conseguiu tribo-phosphorescencia mais demorada e at6 visivel 6 luz do dia, aquecendo e agitando a 1200° a mistura de sulfureto de zinco e silicato de mangan6z.

Os raios α dos corpos radio-activos provocam brilho em anteparo com sulfureto de zinco, quando o bombardeam.

8. *Electro-phosphorescencia* — E' o brilho produzido pela descarga electrica, como ocorre 6s substancias contidas no tubo de CROOKES, onde os gazes est6o rarefeitos.

O rubi, rebelde 6 phosphorescencia, adquire-a, intensa, pelo bombardeio desses gazes.

Corpos que brilham sob acc6o da luz, como o diamante e alguns sulfuretos, mais phosphoream, sob acc6o da faísca electrica.

9. *Actino-phosphorescencia* — Este o nome que damos ao phenomeno luminoso provocado pelos raios ultra-violetas.

Estes excitam o brilho nos sulfuretos de calcio, zinco, estroncio e no platino-cyaneto de baryo.

Sob sua acc6o, o leite, rec6m-extrahido, adquire brilho, que 6 amarello no de vacca, azul no de mulher.

Os raios U. V. d6o 6s manchas de sangue, de saliva e de esperma phosphorescencia de c6r variavel, aproveitada em pesquisas m6dico-legaes.

PENSKA estudou a phosphorescencia do s6ro sanguineo, no homem. A lampada de quartzo d6 c6r azul ao s6ro esteril. No s6ro microbiano, por6m, a c6r assim adquirida 6 verde-castanha, resistente ao aquecimento de 56° e 6 emana6o de R6dio, durante 24 horas.

No estado pathologico, a phosphorescencia do s6ro depende de sua tens6o em urobilina: 6 maxima quando ha grande propor6o dessa materia corante e de pigmentos biliares.

Os mesmos raios causam phosphorescencia 6 cornea e ao crystallino, que os absorvem.

Est6 ahi o motivo porque os U. V. n6o nos d6o sensa6o luminosa: s6o absorvidos por aquelles meios, que lhes impedem attingir a retina.

P. Alegre — julho 1935.