



INTERNATIONAL
YEAR OF LIGHT
2015



LUZ, IMAGEM & CIÊNCIA

Exposição “Ano Internacional da Luz”

A 68ª Sessão da Assembleia Geral das Nações Unidas proclamou o ano de 2015 como o Ano Internacional da Luz e das Tecnologias baseadas em Luz (*International Year of Light and Light-based Technologies – IYL 2015*).

Neste cenário, a Diretoria e o Conselho Consultivo da Sociedade Brasileira de Química indicaram o Prof. Etelvino Bechara (IQ-USP, ex-presidente da SBQ) como coordenador das atividades da SBQ relacionadas com o AIL. Uma das atividades planejadas foi a exposição **Ano Internacional da Luz**, que foi organizada em conjunto com o Prof. Cassius V. Stevani (IQ-USP). Os seguintes pesquisadores colaboraram com a redação do material da exposição:

Anderson G. Oliveira, IO-USP
André L. A. Parussulo, Robson R. Guimarães, Koiti Araki & Henrique E. Toma, IQ-USP
Antonio C. Tedesco, FFCLRP-USP
Cassius V. Stevani, IQ-USP
Erick L. Bastos, IQ-USP
Etelvino J. H. Bechara, IQ-USP
Fábio da Silva Miranda, IQ-UFF
Frank H. Quina, IQ-USP
Hermi F. Brito, Lucas C. V. Rodrigues, IQ-USP & Maria C. F. C. Felinto, IPEN
José Carlos Netto Ferreira, UFFRJ
Josef W. Baader, IQ-USP
Juliana F. De Lima & Osvaldo A. Serra, FFCLRP-USP
Kléber T. de Oliveira & Patrícia B. Momo, UFSCar, São Carlos
Koiti Araki e Maurício Baptista, IQ-USP
Miguel G. Neumann & Carla C. Schmitt, IQSC-USP
Vadim R. Viviani, UFSCar, Sorocaba
Valter Stefani, IQ-UFRGS

Além disso, em uma sala escura, diversos experimentos envolvendo fluorescência, fosforescência, espectro eletromagnético, dentre outros, serão apresentados por monitores e professores voluntários e discutidos com o público. Esta atividade foi delineada para receber centenas de alunos do ensino médio da região de Águas de Lindóia. A coordenadora da SBQ nesta atividade é a Profa. Rossimiri Freitas (UFMG, atual Tesoureira da SBQ), a qual contou com o crucial auxílio do Prof. Alfredo Luis Mateus, do Colégio Técnico da UFMG (<http://pontociencia.org.br/>).

Em nome da Comissão Organizadora da 38ª Reunião Anual, gostaria de agradecer o valioso trabalho destes pesquisadores. Também gostaria de agradecer a participação dos voluntários nos experimentos. É com pessoas engajadas que a SBQ pode se manter forte e atuante!

Espero que todos apreciem e aprendam sobre os diversos temas abordados.

Forte abraço,
São Paulo, 11 de maio de 2015



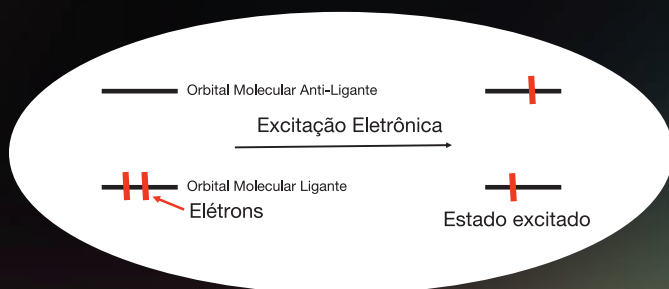
INTERNATIONAL
YEAR OF LIGHT
2015



LUZ, IMAGEM & CIÊNCIA

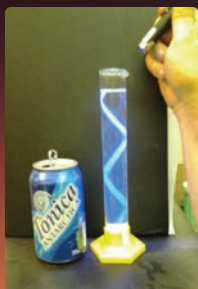
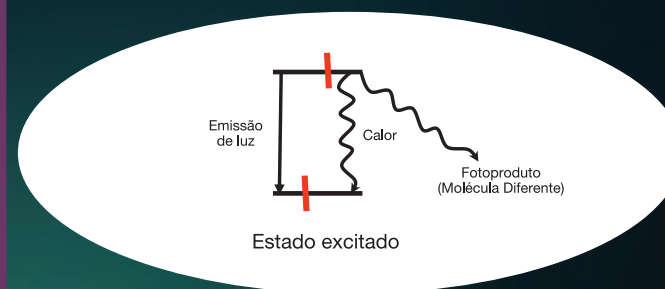
Fundamentos & Alguns Aspectos Históricos

A Fotoquímica trata de todos os aspectos da interação entre a luz e a matéria. A Fotoquímica tem um papel chave em fenômenos como a fotossíntese (utilizada pelas plantas para captar e armazenar a energia da luz do sol), o bronzeamento da pele, o desbotamento de cores na luz solar e os processos de emissão de luz (como a fluorescência, fosforescência, bioluminescência e quimiluminescência), a polimerização induzida por luz (usada corriqueiramente por dentistas) e, cada vez mais, na fotomedicina.

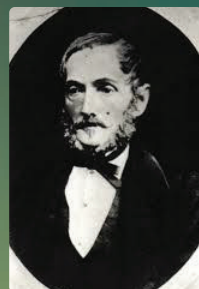


A Fotoquímica é iniciada pela criação de um estado excitado em que um elétron da molécula é promovido para um nível eletrônico de maior energia. Esta promoção do elétron pode ser causada pela absorção de luz, por uma reação química (como em bioluminescência), por uma corrente elétrica (como em lâmpadas elétricas e em relâmpagos) ou por certos tipos de atrito (dando origem a triboluminescência).

O estado excitado decai, perdendo a energia da excitação, através da emissão de luz (fluorescência, fosforescência, quimi- ou bioluminescência), pela transformação em calor (o que ocorre quando um objeto preto se esquenta na luz do sol) ou pela transformação numa nova molécula (reação fotoquímica).



A fluorescência da água tônica exposta a luz azul ou ultravioleta deve-se à presença da substância quinina. A adição de sal de cozinha (cloreto de sódio) à água tônica apaga a fluorescência da quinina porque o íon cloreto do sal acelera o decaimento do estado excitado da quinina (um fenômeno conhecido como supressão). O estadista, naturalista e poeta brasileiro José Bonifácio de Andrade e Silva (1763-1838) publicou em 1814 um estudo da química da quina do Rio de Janeiro.



Após a sua participação na Expedição Langsdorff, o artista e inventor francês Hercule Florence (1804-1879) radicou-se em Campinas. Estimulado pela observação do desbotamento dos corantes de tecidos pela luz do sol, em 1833 inventou a fotografia baseada na sensibilidade de sais de prata à luz solar (para a qual recebeu reconhecimento apenas 150 anos depois).



Durante a viagem de Spix e Martius pelo Brasil (1817-1820), andando a noite no sertão da Bahia as mulas da comitiva quebravam os ramos de uma planta. Notando que a seiva da planta quebrada emitia luz, C. F. P. von Martius batizou a planta de *Euphorbia phosphorea* Mart.



Giacomo Ciamician, professor de química na Universidade de Bolonha, Itália, foi um dos pioneiros da fotoquímica e pai das células solares. Em 1912, ele foi um dos primeiros a levantar o fato que a humanidade eventualmente teria que substituir os combustíveis fósseis pela energia solar e utilizar a luz do sol para efetuar transformações químicas.

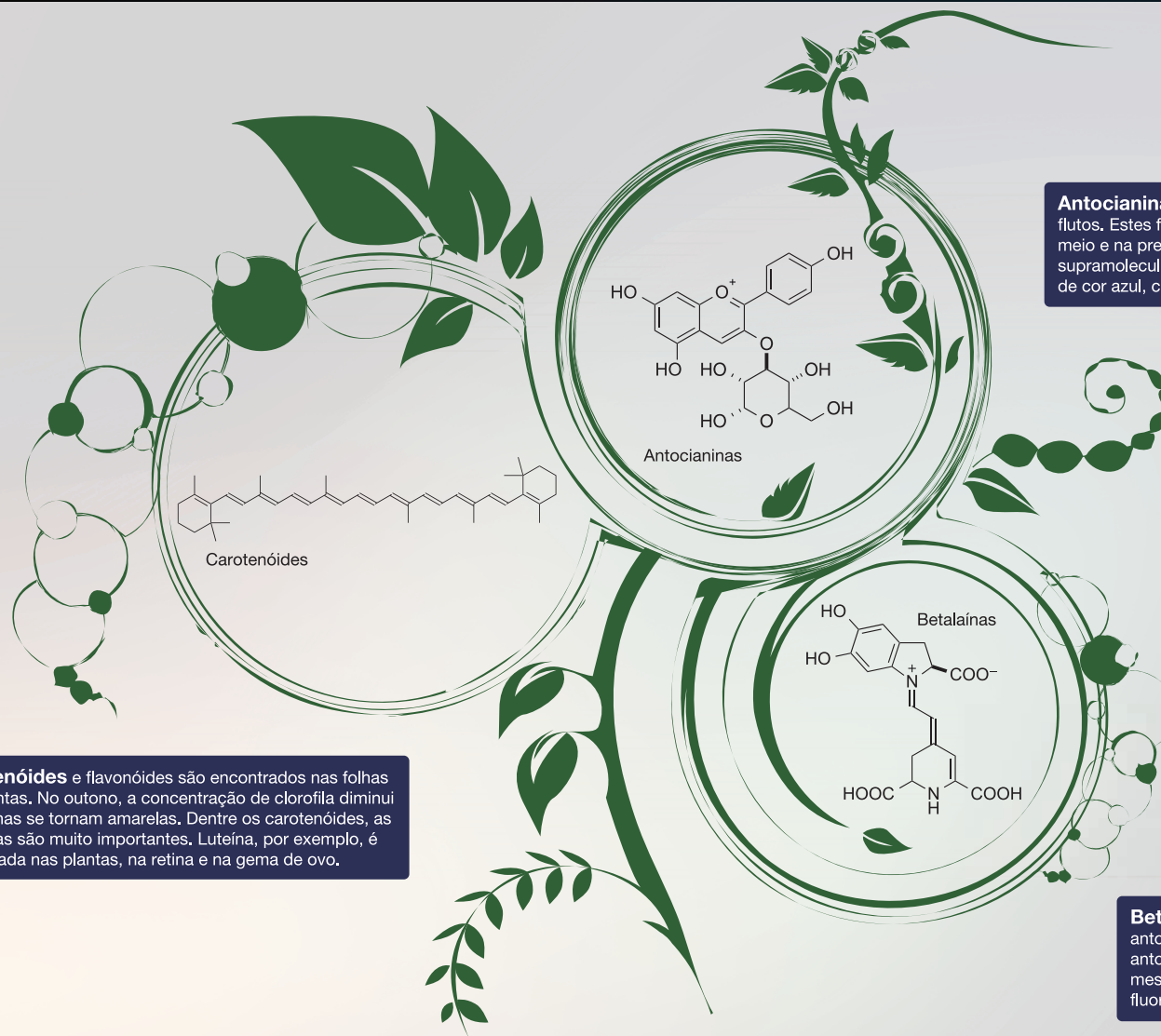


INTERNATIONAL
YEAR OF LIGHT
2015



LUZ, IMAGEM & CIÊNCIA

Pigmentos de Flores



Carotenóides e flavonóides são encontrados nas folhas das plantas. No outono, a concentração de clorofila diminui e as folhas se tornam amarelas. Dentre os carotenóides, as xantofilas são muito importantes. Luteína, por exemplo, é encontrada nas plantas, na retina e na gema de ovo.

Antocianinas são flavonóides que dão cor a flores e frutos. Estes flavonóides mudam de cor conforme o pH do meio e na presença de alguns cátions metálicos. Complexos supramoleculares de antocianinas dão origem a pigmentos de cor azul, cor que é pouco frequente nos vegetais.

Betalainas são pigmentos que substituem as antocianinas nas angiospermas. Em outras palavras, antocianinas e betalainas nunca foram encontradas na mesma planta. Betalainas fluorescentes pigmentam fluore fluorescentes, como a onze-horas e a maravilha.



INTERNATIONAL
YEAR OF LIGHT
2015



LUZ, IMAGEM & CIÊNCIA

Fotossensibilizadores

O uso de luz associada com espécies fotoquimicamente sensíveis (Fotossensibilizadores) tem adquirido proporções elevadas nas últimas décadas, desencadeando aplicações em terapias fotônicas (Terapia Fotodinâmica/Medicina), setor agrícola, células fotovoltaicas, catálise de reações químicas, conservação de alimentos, dentre outras.

Fotossensibilizadores são moléculas capazes de absorver luz em comprimentos de onda na região do ultra-violeta/visível (UV/Vis) e transferir esta energia para outras moléculas ou materiais. A propriedade de transferir energia para outros faz dos fotossensibilizadores compostos fascinantes por suas inúmeras e precisas aplicações nas mais variadas áreas da ciência.

Fotossensibilizadores

Síntese em Sistemas Clássicos

Síntese em Regimes de Fluxo Contínuo

fotoredox organocatálise

J. D. Cuthbertson, D. W. C. MacMillan
Nature, 519, 74-77 (2015)

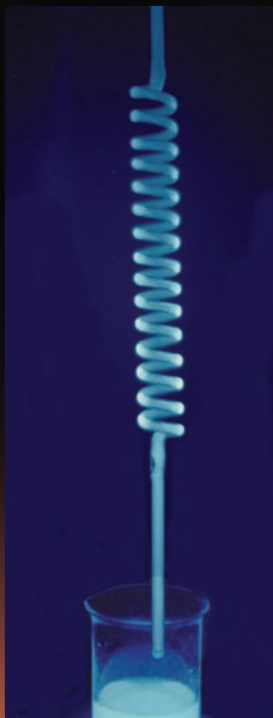


INTERNATIONAL
YEAR OF LIGHT
2015



LUZ, IMAGEM & CIÊNCIA

Quimiluminescência

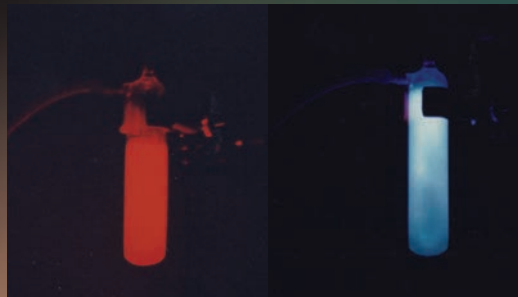


A reação do luminol

é utilizada em Química Forense para detecção de resíduos de sangue em investigações de crimes. Também é utilizada para determinar peróxido de hidrogênio no gelo da antártica e avaliar a atividade antioxidante de plantas e alimentos.

No sistema

peroxioxalato a cor da luz é determinada pelo corante ativador utilizado. Uma das reações quimiluminescentes mais eficientes, está presente em bastões de luz utilizados em festas e para sinalização, na exploração de cavernas e do fundo do mar. É utilizado também para analisar poluentes atmosféricos cancerígenos.



O gás oxigênio

existe, em sua forma mais estável, com elétrons desemparelhados (triplete), mas uma forma mais energética dele possui todos elétrons emparelhados e é chamada oxigênio singlete. Esta espécie emite luz vermelha e também pode reagir com luminol emitindo luz azulada. Oxigênio singlete pode ser detectado na atmosfera por métodos espectroscópicos e pela emissão de luz infravermelha.



Derivados de acridina, reagem com oxigênio singlete obtido pela iluminação com laser vermelho e formam compostos instáveis que emitem luz azul. Portanto, este sistema converte a luz vermelha, de baixa energia, em emissão de luz azul, mais energética. ("uphill energy conversion" - conversão para maior energia)

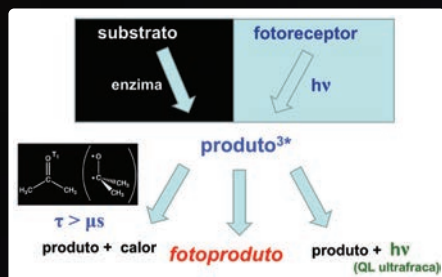


INTERNATIONAL
YEAR OF LIGHT
2015

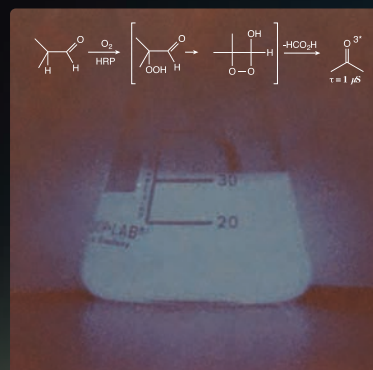


LUZ, IMAGEM & CIÊNCIA

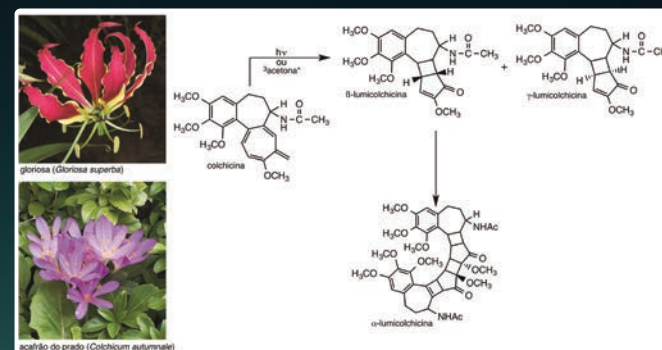
“Foto”química sem Luz?!



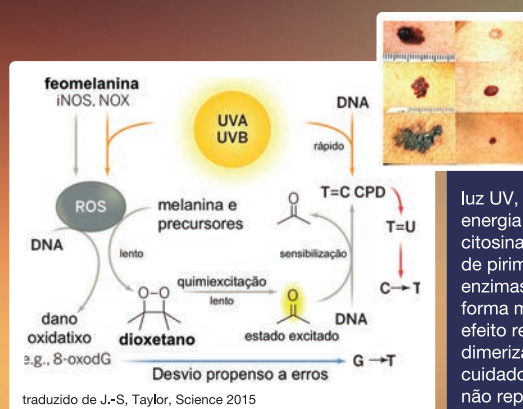
Quando uma substância absorve luz, ela adquire energia para reagir quimicamente, produzir outras substâncias (“fotoprodutos”) e disparar fenômenos biológicos. É o caso da fotossíntese, em que a clorofila das folhas, e da visão, rodopsina, são fotoativadas. No entanto, inexplicavelmente, “fotoprodutos” foram também encontrados em partes de plantas e animais nunca expostos à luz. A ciência explica este fato pela ocorrência de reações enzimáticas nos seres vivos, as quais convertem a energia dos reagentes em excitação eletrônica e daí uma fotoquímica sem a participação direta da luz.



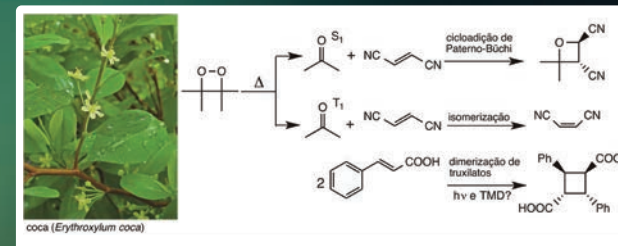
Quando se adiciona peroxidase de raiz forte (HRP) a uma solução aerada de isobutanal (IBAL), composto modelo para explicar processos fotoquímicos, ocorre uma quebra da ligação carbono-carbonila e forma-se ácido fórmico e acetona excitada eletronicamente. Esta se desativa por emissão de luz azul e paralelamente sofre uma “foto”química sem luz que produz dois alcoóis: isopropanol e pinacol.



A colchicina é um alcaloide encontrado na gloriosa e no trevo-do-campo, utilizada desde a Antiguidade para aliviar a dor da gota nas pernas. Quando irradiada, ela absorve energia e se transforma em dois fotoprodutos, chamados lumicolchicinas. No entanto, descobriu-se que durante a estação do ano em que a planta não tem folhas ou flores, também há produção de lumicolchicinas nos bulbos da planta. É mais um caso de “foto”química no escuro.



A melanina é o pigmento escuro da pele que absorve a luz do sol e nos protege, evitando queimaduras, lesões ao DNA e câncer de pele. Sob ação de luz UV, o DNA das células da pele, chamadas melanócitos, absorve a energia e sofre uma reação de dimerização de suas bases timina (T) e citosina (C). Estes dímeros, chamados CPDs (dímeros ciclobutânicos de pirimidinas), principalmente o C=T, se não forem reparados por enzimas, constituem uma mutação que pode originar o melanoma, a forma mais maligna de câncer. A melanina excitada pelo sol tem um efeito retardado, prolongando durante várias horas no escuro a dimerização C=T, através de reações “foto”químicas sem luz. Portanto, cuidado com a exposição ao sol entre 9 e 16 horas! Protetores solares não reparam o DNA lesado após deixarmos a piscina ou praia.



Na planta coca, produtora da cocaína, detectou-se a presença de metabolitos chamados “cinamatos” e de seus fotoprodutos, nomeados “truxilatos”, que se formam apenas sob irradiação com luz. Esta reação é “proibida” de ocorrer no escuro por regras estabelecidas pela teoria da fotoquímica. Porém, suspeita-se que possa ocorrer no escuro sob excitação de um produto eletronicamente excitado de uma reação enzimática desconhecida.



INTERNATIONAL
YEAR OF LIGHT
2015



LUZ, IMAGEM & CIÊNCIA

Química Forense



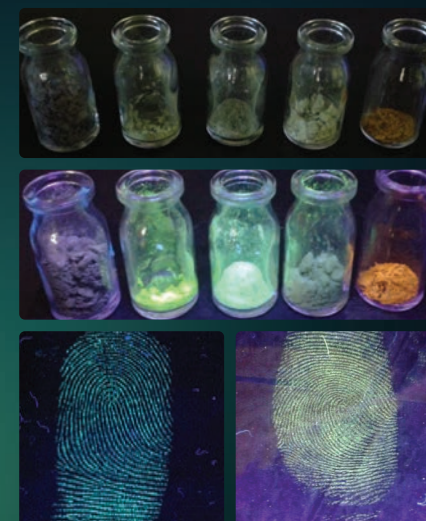
A luz encontra as pegadas deixadas na cena do crime.

Marcas latentes (invisíveis) de sangue deixadas nos locais de crime, em superfícies escuras, apresentam muitos problemas para sua visualização pois os reveladores atuais possuem cores escuras. Novos corantes, que emitem fluorescência na região do visível permitem, no entanto, sua detecção, revelação, registro fotográfico e preservação por tempo indeterminado devido à sua alta estabilidade térmica e fotoquímica.



A luz como elemento de segurança.

Materiais que necessitam de mecanismos de segurança fazem uso de diversos corantes invisíveis a olho nú, mas que emitem luz quando iluminados com lâmpadas forenses especiais. Destacam-se as cédulas de dinheiro e ingressos de espetáculos.



A luz na revelação de impressões digitais latentes.

Corantes fotoluminescentes permitem visualizar e documentar com nitidez e perfeição as impressões digitais deixadas na cena do crime e que são invisíveis a olho nú. Destacam-se os corantes capazes de revelar impressões deixadas em fitas adesivas de todas as cores, especialmente as de cores escuras (fita isolante negra).



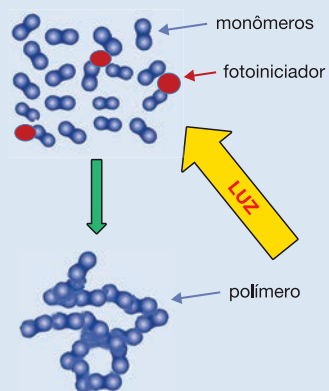
INTERNATIONAL
YEAR OF LIGHT
2015



LUZ, IMAGEM & CIÊNCIA

Fotopolimerização

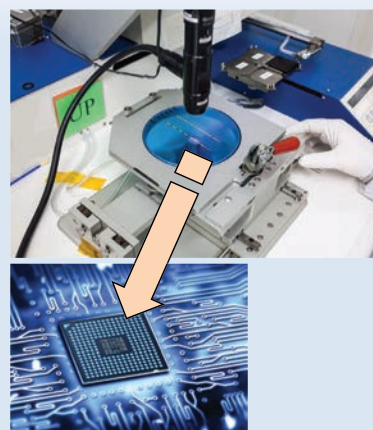
Processo de FOTOPOLIMERIZAÇÃO



Fotopolimerização

É um processo pelo qual pequenas moléculas (**monômeros**) são agrupadas e ligadas entre si pela ação da luz sobre um **fotoiniciador** para formar agrupamentos maiores, geralmente sólidos e mais resistentes (**polímeros**).

FOTOLITOGRAFIA



Fotolitografia com Laser

É usada para fabricação de nanocircuitos integrados, como os chips das computadoradoras e similares. Com os sistemas mais modernos é possível desenhar circuitos nos quais os componentes fiquem a distâncias de apenas alguns Angstrom.

RESINAS DENTÁRIAS



Materiais Dentários

Atualmente praticamente todas as obturações são feitas usando a técnica de fotopolimerização. As resinas dentais consistem em monômeros e material inorgânico, junto com uma substância que absorve a luz. Estas resinas são colocadas nas cavidades e logo fotopolimerizadas (endurecidas) pela ação da luz de um laser apropriado.



INTERNATIONAL
YEAR OF LIGHT
2015



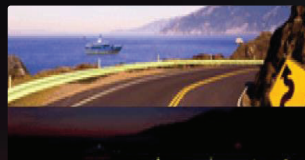
LUZ, IMAGEM & CIÊNCIA

Fotoluminescência: Materiais Luminescentes à Base de Terras Raras

Os materiais contendo íons terras raras (TR) vêm desempenhando funções importantes em diversas áreas do conhecimento do mundo moderno. Estes íons estão voltadas para o desenvolvimento das seguintes áreas: novos luminóforos para iluminação, dispositivos eletroluminescentes de alta eficiência, agentes de contraste para ressonância magnética nuclear de imagem, sondas luminescentes para biomoléculas, sensores emissores de luz em fluoroimunoensaios, compostos com luminescência persistente e sensores de temperatura.



TV em cores



Sinalização de Trânsito



Marcadores de segurança



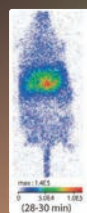
Sinalização de emergência



Lâmpadas Fluorescentes



Lasers



Marcadores Biológicos



Carro que brilha no escuro



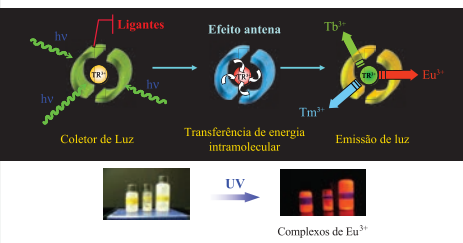
LEDs

Uma das maiores vantagens da aplicação de íons TR em espectroscopia de fotoluminescência é devida à blindagem efetiva do ambiente químico sobre os elétrons 4f exercidos pelos elétrons das subcamadas preenchidas 5s² e 5p⁶. Em particular, os espectros dos compostos contendo íons terras raras no estado sólido, ou em solução, retêm o seu caráter atômico. Portanto, os íons TR raras podem agir como sondas espectroscópicas por apresentarem bandas de emissão e absorção extremamente finas.

Muitas dessas aplicações devem-se à propriedade de alguns compostos de coordenação contendo íons TR³⁺ apresentarem altas intensidades luminescentes quando excitados na região do UV-Vis e, portanto, atuando como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL).

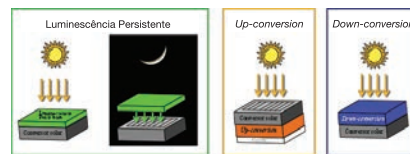
Dispositivos moleculares conversores de luz

Íons TR³⁺ { Coef. de absorvidade molar
 $\epsilon \sim 10^2 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$



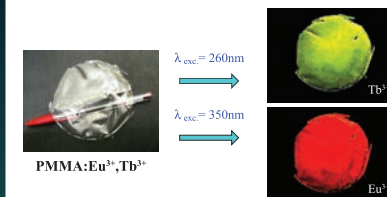
Materiais luminescentes contendo íons TR também vem sendo incorporados em polímeros para obter filmes fotoluminescentes. Além do mais, é estudada a influência das propriedades ópticas dos fósforos, através da variação das matrizes inorgânicas dopadas nos materiais poliméricos.

Dispositivos para conversão de energia solar

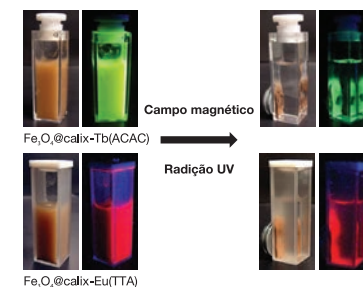


Representação esquemática da aplicação dos materiais com luminescência persistente (esquerda), *up-conversion* (centro) e *down-conversion* (direita) nos conversores solares.

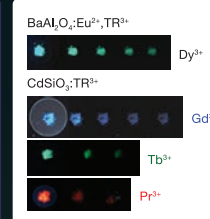
Marcadores fotoluminescentes: Polímeros dopados com TR



Marcadores óptico-magnético



Na última década, os íons TR também vêm sendo amplamente aplicados na área de luminescência persistente, devido às suas propriedades espectroscópicas. No fenômeno da luminescência persistente o material continua emitindo luz por diversas horas, depois de cessada a irradiação (luz solar, lâmpada UV etc.).





INTERNATIONAL
YEAR OF LIGHT
2015

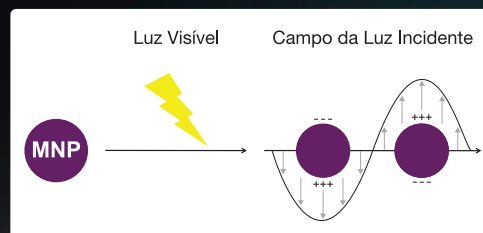


LUZ, IMAGEM & CIÊNCIA

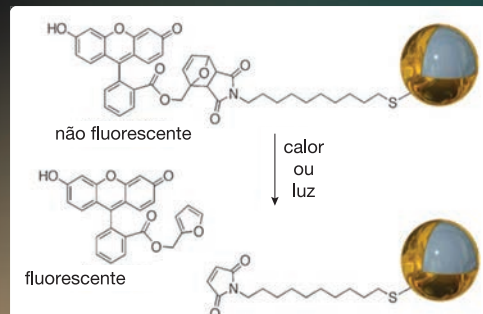
Nanopartículas Metálicas



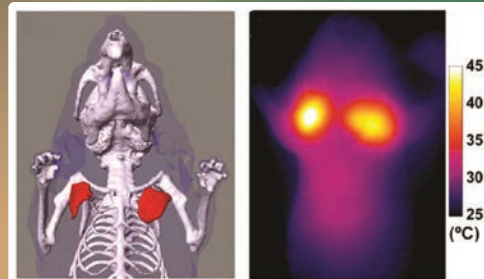
(A) O cálice de Licurgo data do século IV e as suas principais características são a cor, que varia de verde (luz refletida) a vermelho (luz transmitida), e a sua constituição (nanopartículas de ouro). (B) Os artesãos medievais foram os primeiros nanotecnologistas. Eles preparavam os vitrais das igrejas empregando uma mistura de cloreto de ouro e vidro fundido. (C) A cerâmica de Umbria, Itália (Renascença) continha partes esmaltadas constituídas por nanopartículas de cobre e prata. (D) Em 1685, Andreas Cassius publica o primeiro trabalho científico com uma descrição detalhada sobre como preparar ouro coloidal.



A coloração apresentada pelas nanopartículas metálicas está associada à sua *Banda de Ressonância Plasmônica Superficial*, resultante da oscilação coerente dos elétrons da nanopartícula metálica (MNP) quando eles interagem com o campo eletromagnético.

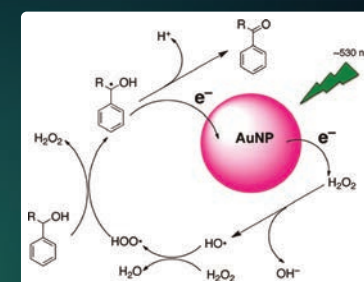


A irradiação de nanopartículas metálicas na sua *banda plasmônica* pode levar a um processo fototérmico, ou seja, a geração de calor induzida por absorção de luz. Este fenômeno resulta em que reações térmicas podem ser realizadas pela irradiação das MNP.

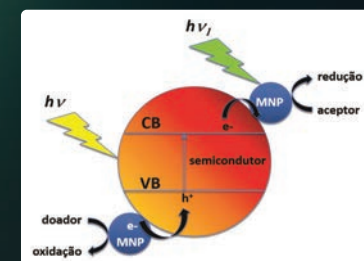


Efeitos fototérmicos em nanopartículas metálicas têm sido muito empregados na nanomedicina. Por exemplo, nanobastões de ouro irradiados na sua *banda plasmônica* (região do infravermelho próximo), são capazes de sofrer um aumento considerável de temperatura, causando a morte de tumores por um processo fototérmico.

Nanopartículas metálicas coloidais ou suportadas são excelentes catalisadores em reações químicas, como exemplificado na oxidação de álcoois benzílicos mediada pela *banda plasmônica* de nanopartículas de ouro, na presença de peróxido de hidrogênio.



Nanopartículas metálicas apresentando banda de ressonância plasmônica superficial, como as de prata ou de ouro, quando incorporadas a semi-condutores se comportam como fotocatalisadores altamente eficientes na decomposição de poluentes através um caminho oxidativo envolvendo vacâncias na banda de valência e caminhos redutivos envolvendo elétrons da banda de condução.



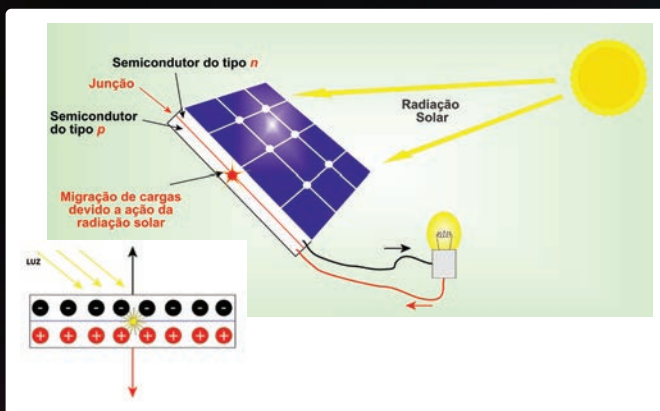


INTERNATIONAL
YEAR OF LIGHT
2015

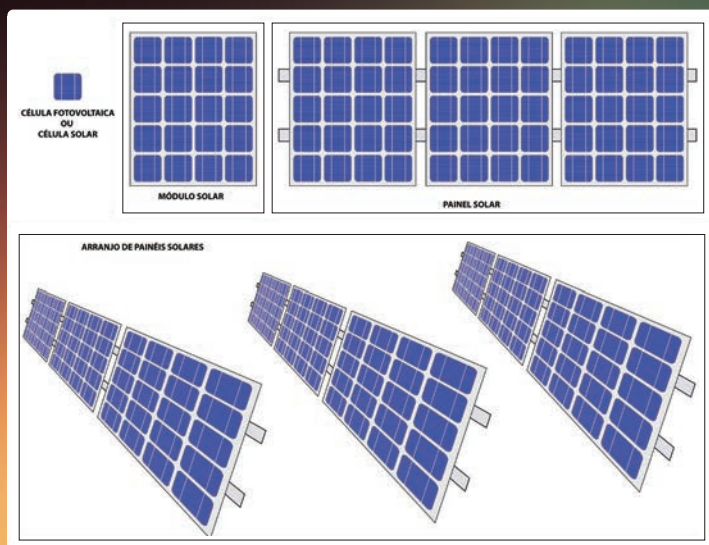
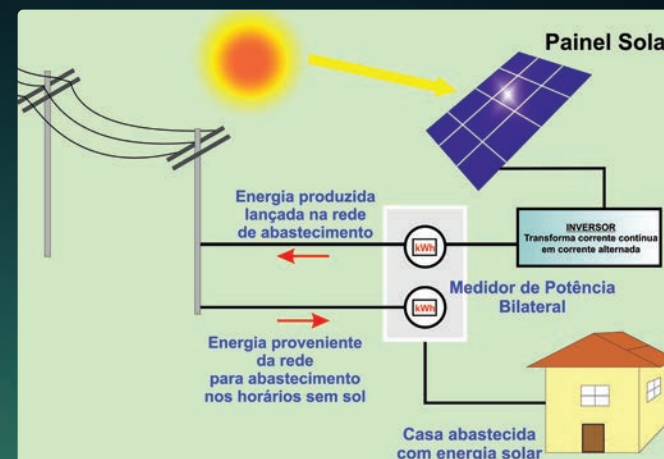


LUZ, IMAGEM & CIÊNCIA

Células Fotovoltaicas



Produzir eletricidade através da radiação solar não é exatamente uma novidade, pois em 1839 Edmond Becquerel construiu a primeira célula fotovoltaica. No entanto, a primeira célula solar à base de silício só foi produzida em 1954. Certos materiais quando expostos à luz produzem eletricidade através de um processo físico-químico de absorção de luz e migração de cargas. Esse fenômeno é conhecido como efeito fotovoltaico.



Como funciona um sistema de captação de luz solar?

Para suprir a demanda energética de uma residência, edifício ou veículo são necessárias várias células fotovoltaicas trabalhando ao mesmo tempo. Dessa forma um módulo solar é formado pela conexão em série de inúmeras células fotovoltaicas. Os módulos são interconectados para formar o que chamamos de painel solar. Baseando-se na necessidade energética do local e na eficiência das células é feito um cálculo do número de painéis que deverão ser interconectados.

Demanda energética proveniente do sol

A superfície da Terra recebe em média de 95.000 TW (Terawatts) de energia solar por ano, cerca de 10.000 vezes mais energia do que toda população terrestre consumiu no ano 2000. Ou seja, a energia enviada pelo sol está sobrando em nosso planeta. O Brasil possui um grande potencial para utilização de energia solar, especialmente nos estados da região norte e nordeste.

Retorno Financeiro pela instalação de módulos fotovoltaicos

Em média, no Brasil, o retorno financeiro se dá entre 6 a 10 anos, o que não é exatamente uma má notícia, visto que os módulos fotovoltaicos (parte mais cara do sistema) atualmente têm garantia de 25 anos. No Brasil, desde 2012, é permitido que o pequeno produtor injete energia produzida de forma renovável na rede, porém não recebe pela produção excedente, apenas tem direito ao abatimento no valor final da conta. Para poder injetar o excedente produzido na rede é necessário instalar um medidor de potência bilateral.



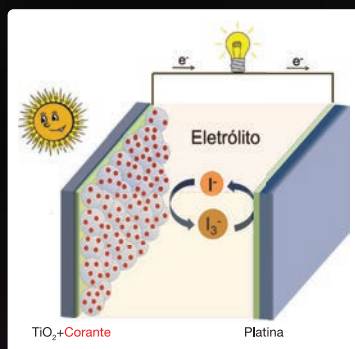
INTERNATIONAL
YEAR OF LIGHT
2015



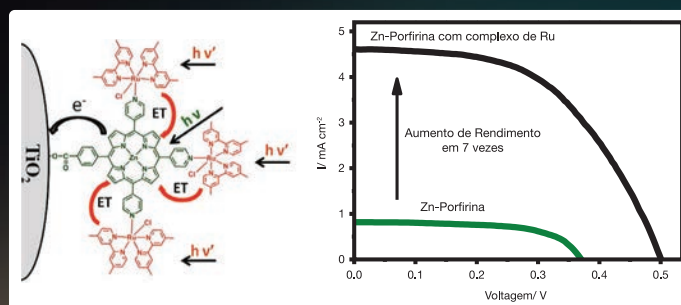
LUZ, IMAGEM & CIÊNCIA

Célula Solar Sensibilizada por Corante Supramolecular com Planejamento Vetorial

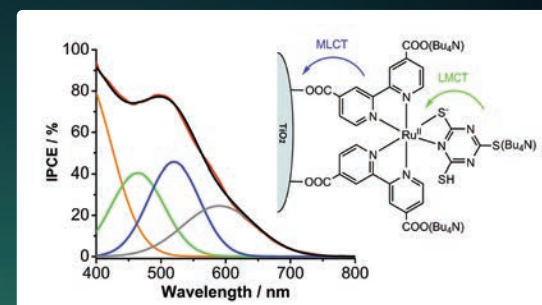
O SOL disponibiliza diariamente uma quantidade muito grande de energia, sendo que o aproveitamento de somente uma hora dessa energia é suficiente para abastecer em um ano a demanda energética do globo terrestre. Neste sentido, muitos pesquisadores têm trabalhado exaustivamente para aproveitar a energia solar a partir do desenvolvimento de dispositivos com alta eficiência e baixo custo como as Células Solares Sensibilizadas por Corante (DSSC). O Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia tem aplicado conceitos Supramoleculares para a criação de novos Corantes com objetivo de captar todo espectro solar e transformá-lo em energia elétrica.



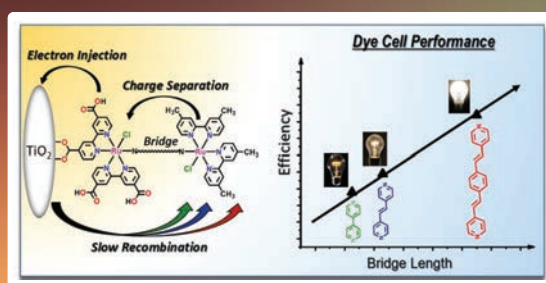
Esquema ilustrativo de uma DSSC convencional composta por um filme de dióxido de titânio com um corante adsorvido, o par redox I^-/I_3^- como mediador e o contra-eletródo de platina.



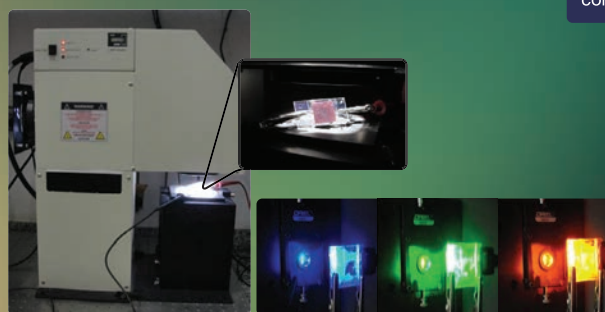
Sistemas Supramoleculares baseados em porfirinas e complexos de rutênio. Com a coordenação dos complexos de rutênio foi possível aumentar em sete vezes o rendimento de conversão de energia solar em elétrica através de processos de transferência de energia dos complexos para porfirina.



Foi desenvolvido corantes para DSSC com contribuição de duas bandas de transferência de carga, uma MLCT e uma LMCT, para foto-injeção de elétrons na banda de condução do TiO_2 . Além disso, a absorção do espectro visível do complexo pode ser modulada pelo grau de protonação dos ligantes. O corante é o primeiro de sua classe a apresentar esses efeitos.



Sistemas Supramoleculares assimétricos de rutênio. Neste trabalho foi demonstrado o efeito da separação de carga após a injeção de elétrons do corante, de forma que, quanto maior a separação de carga, maior o rendimento de fotoconversão.



O Laboratório possui diversos equipamentos de caracterização das células solares, como o simulador solar e monocromadores que permitem avaliar a região do espectro solar que o corante está aproveitando.



INTERNATIONAL
YEAR OF LIGHT
2015



LUZ, IMAGEM & CIÊNCIA

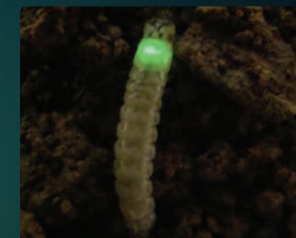
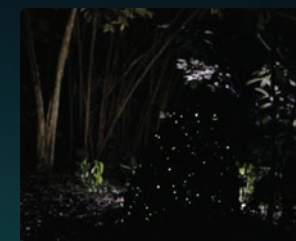
Bioluminescência de Insetos



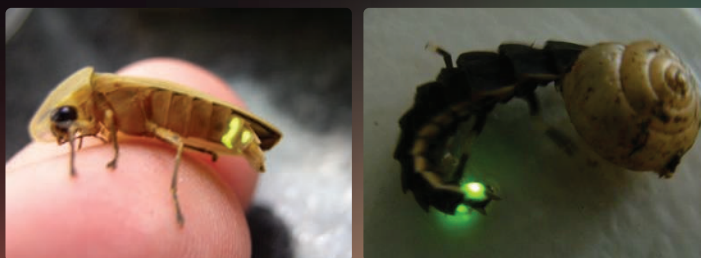
O vagalume elaterídeo *Pyrophorus divergens* comum na Mata Atlântica, e sua larva, também chamada de verme-de fogo, que vive em troncos caídos.



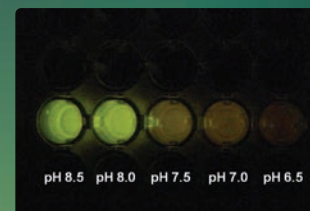
A larva trenzinho *Phrixotrix*, o único organismo terrestre que produz luz vermelha. As larvas e fêmeas das espécies deste gênero tem lanternas laterais que produzem luz verde-amarela, e uma lanterna na cabeça que emite luz vermelha. Os DNAs que codificam as enzimas luciferases foram clonados, e hoje em dia são utilizados para marcar células de mamíferos em bioensaios, e para produzir as enzimas em larga escala e como reagente bioanalítico. À direita, o adulto do sexo masculino.



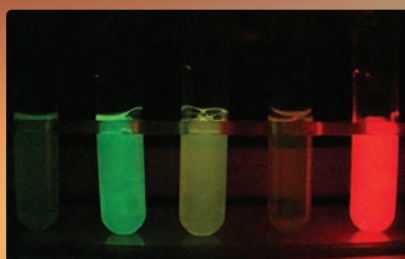
Cupinzeiro luminoso no interior da floresta amazônica no Pará, e a larva de *Pyrearinus* sp que infesta estes cupinzeiros.



O vagalume lampirídeo *Cratomorphus concolor*, comum no Bioma de Mata Atlântica, e sua larva predando um caramujo e emitindo luz.



A luciferase do vagalume brasileiro *Macrolampis* sp, que muda de cor do verde-amarelo para o vermelho com o pH. Esta enzima está sendo usada como biossensor intracelular de mudanças de pH, associadas com processos biológicos e patológicos como câncer.



As enzimas luciferases que produzem diferentes cores de luz, oriundas de espécies brasileiras de vagalumes, são utilizadas juntamente com a luciferina como importantes reagentes bioanalíticos para detectar ATP em células, amostras biológicas e contaminação microbiológica de alimentos. À esquerda a luciferase do vagalume *Pyrearinus termitilluminaans* dos cupinzeiros que produz a luz mais verde, e a direita a luciferase da larva trenzinho que produz luz mais vermelha.



INTERNATIONAL
YEAR OF LIGHT
2015



LUZ, IMAGEM & CIÊNCIA

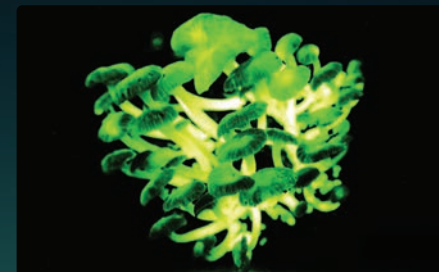
Bioluminescência de Fungos



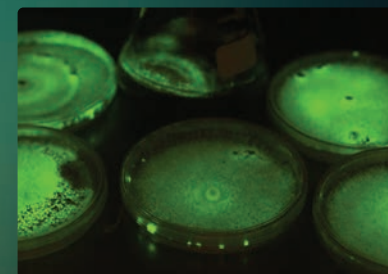
O fungo *Neonothopanus gardneri*, ou flor de coco, é um dos maiores e mais brilhantes cogumelos bioluminescentes do mundo. Descrito no Brasil em 1840 por George Gardner, como *Agaricus gardneri*, foi reclassificado no atual gênero somente em 2011, 171 anos após sua primeira descrição.



Alguns fungos, como o *Mycena luxaeterna*, uma das Top Ten New Species de 2010, emitem luz somente no estipe. Outros emitem no píleo ou por todo o cogumelo. Porém, a luz é sempre verde. De forma similar ao que aconteceu com vagalumes, o estudo de fungos bioluminescentes tem o potencial de gerar novos conhecimentos acadêmicos e aplicados, bem como, elucidar o significado biológico da emissão de luz.



Como o *Mycena lucentipes*, 11 outros fungos bioluminescentes foram descritos e encontrados nos estados de São Paulo, Paraná, Piauí, Goiás, Tocantins, Mato Grosso do Sul e Amazonas. O número atual de espécies é de 91 dentre as 9.000 espécies da Ordem Agaricales e das 100.000 espécies totais de fungos descritas no mundo.



A emissão de luz pode ser observada nos cogumelos e nas culturas (micélio) e é proveniente de uma reação química entre o substrato, luciferina, e duas enzimas, uma redutase e uma luciferase, na presença de NADPH ou NADH e oxigênio molecular.



INTERNATIONAL
YEAR OF LIGHT
2015



LUZ, IMAGEM & CIÊNCIA

Bioluminescência do Anelídeo *Chaetopterus variopedatus*



O verme *C. variopedatus* vive em tubos de até 25 cm em forma de "U", geralmente enterrados na areia do mar com apenas as duas extremidades do tubo visíveis, habitando desde águas-rasas até a profundidade de 10 metros, sendo muito comuns no mundo todo. São filtradores e dessa forma se alimentam de detritos ou plâncton.



O corpo desse animal consiste em três partes distintas: uma anterior "cabeça", uma região intermediária contendo estruturas especializadas para alimentação e a última e mais longa região segmentada. Quando estimulada, essa região posterior emite *flashes* de luz azul de alguns segundos de duração, ao mesmo tempo em que ocorre a secreção de um muco. Acredita-se que uma fotoproteína poderia ser responsável pela emissão de luz nesses organismos, entretanto o mecanismo de emissão de luz e a natureza química das substâncias envolvidas ainda estão sob estudo.

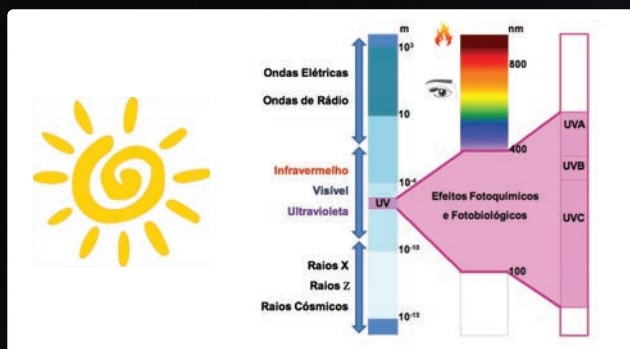


INTERNATIONAL
YEAR OF LIGHT
2015

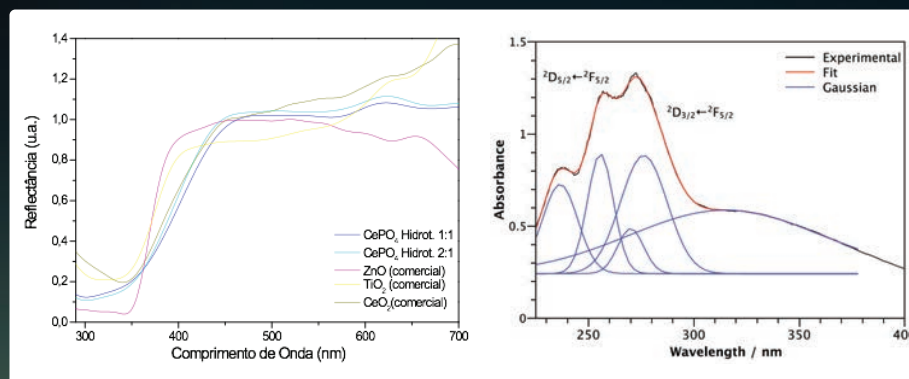


LUZ, IMAGEM & CIÊNCIA

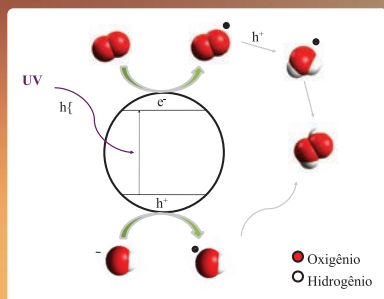
Luz Solar e Fotoprotetores Contendo Terras Raras



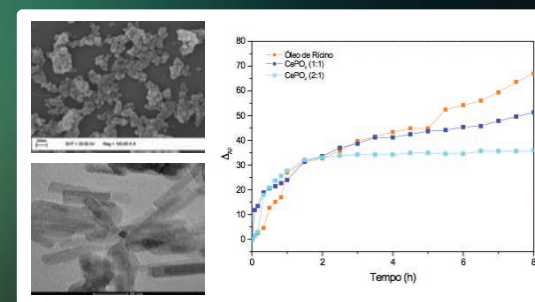
O espectro solar que atinge a superfície terrestre é formado predominantemente por radiações ultravioleta (100-400 nm), visível (400-700 nm) e infravermelha (acima de 700 nm). Os efeitos nocivos da radiação ultravioleta (UV) têm atraído muita atenção nas últimas décadas, pois esta atuando sozinha ou associada a outros fatores (temperatura, pressão, umidade, etc.) é responsável pela descoloração de corantes e pigmentos, amarelamento de plásticos, perda de brilho e de propriedade mecânicas (cracking) de materiais, queimaduras, câncer de pele, entre outros problemas relacionados à luz UV. Dentro deste contexto surge a possibilidade de aplicação das Terras Raras (TR) na área de fotoproteção, em especial dos materiais a base de cério (Ce) devido à baixa atividade fotocatalítica e elevada absorção na região do UV tornando-se excelentes filtros UV com aplicabilidade em diversos segmentos.



Espectros de Refletância Difusa e Absorção no UV-Vis: Na reflectância difusa, baixa porcentagem de reflectância difusa significa alta absorção no correspondente comprimento de onda, e vice-versa. Para o $CePO_4$ observa-se a elevada absorção na região do ultravioleta, característica desejada para aplicação de tal material como filtros UV. A absorção ideal na região UV destes fosfatos ocorre devido à presença (níveis de energia) do íon Ce^{3+} e Ce^{4+} (em baixa concentração) e ao *band gap* óptico do material. Através do espectro de absorção do $CePO_4$, pode-se observar a presença de cinco bandas de absorção no ultravioleta referentes as transições $^2D_{5/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ do Ce^{3+} . As cinco transições são observadas devido ao desdobramento dos orbitais 5d por influência do campo cristalino, em sólidos de baixa simetria como o caso dos fosfatos de cério (simetria C_1) ocorre o desdobramento máximo.



Atualmente, o TiO_2 e o ZnO são amplamente investigados e aplicados como filtros inorgânicos (pigmentos ou partículas finas). Entretanto estes compostos possuem elevada atividade fotocatalítica e podem gerar espécies reativas oxidantes quando submetidos a radiação UV. A formação de tais espécies é indesejável quando se trata da utilização destes materiais como filtros UV em diversas aplicações. Visando tal aplicação surgem os materiais a base de cério, em especial os fosfatos de cério ($CePO_4$), que são absorvedores UV promissores em substituição aos filtros solares atuais, pois apresentam elevada absorvidade na região do UV, índice de refração menor que dos óxidos citados anteriormente, inércia química apreciável e baixa atividade fotocatalítica.



Microscopias Eletrônicas de Varredura e Transmissão, e Atividade Fotocatalítica do $CePO_4$.



INTERNATIONAL
YEAR OF LIGHT
2015

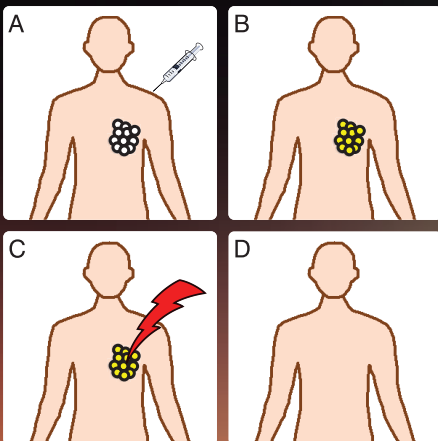


LUZ, IMAGEM & CIÊNCIA

Terapia Fotodinâmica

Terapia Fotodinâmica

A Terapia Fotodinâmica (TFD) é uma modalidade de tratamento cujo principal objetivo é destruir células indesejáveis (infectantes, doentes, cancerosas). O método consiste, basicamente, na combinação de três fatores: um agente fotossensibilizador, luz (de comprimento de onda apropriado) e, na maioria dos casos, presença de oxigênio.



Procedimento Clínico

O Fotossensibilizador é injetado no paciente (A), acumulando-se preferencialmente no tecido doente (B). O tumor é então irradiado com luz de comprimento de onda específico (C), resultando na formação de espécies altamente reativas capazes de destruir as células tumorais (D).



Mecanismos de Ação

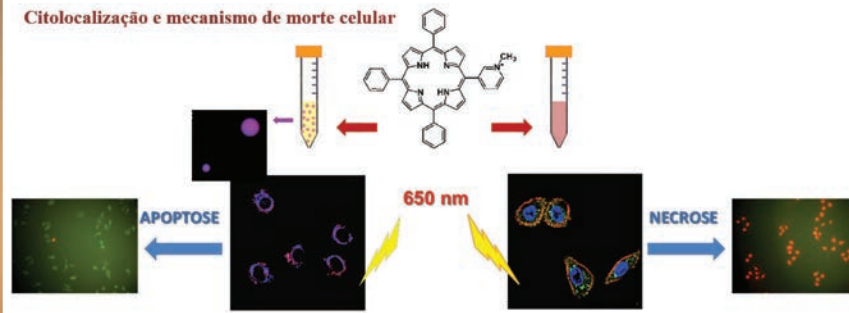
Após irradiação, o fotossensibilizador no estado excitado transfere energia para moléculas/biomoléculas, gerando espécies radicalares (Mecanismo tipo I) ou para o oxigênio molecular, resultando na formação do oxigênio singlete (Mecanismo tipo II).

Fotossensibilizadores

Os principais fotossensibilizadores empregados ou em desenvolvimento para TFD são baseados em derivados porfirínicos. Entretanto, muitos desses compostos apresentam baixa ou nenhuma solubilidade nos sistemas biológicos, limitando sua aplicação direta na terapia. Tal limitação pode ser superada utilizando-se Nanossistemas de encapsulamento que apresentem uma superfície biocompatível e boa dispersibilidade em meio aquoso, gerando veículos adequados para a dispersão dessas drogas no meio biológico.



Citolocalização e mecanismo de morte celular

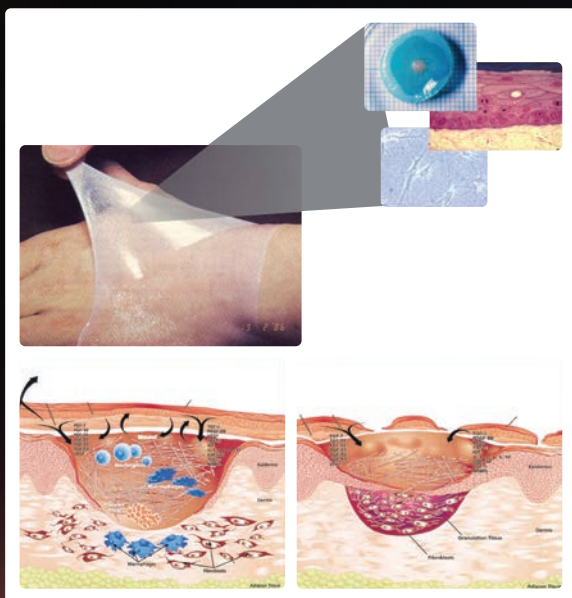


Nanossistemas

A incorporação de derivados porfirínicos em nanossistemas como nanocápsulas poliméricas, pode alterar as suas características de interação com o meio biológico. Com isso, pode-se ter como resultado um aumento na eficiência do fotossensibilizador, redução de efeitos colaterais, bem como mudanças no mecanismo de ação alterando, por exemplo, na citolocalização e no mecanismo de morte celular.



INTERNATIONAL
YEAR OF LIGHT
2015



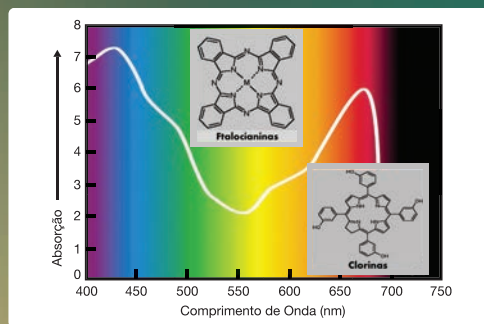
Na Fotobiomodulação de tecidos e órgãos,
é possível usar a Luz visível e os agentes fotoativos no tratamento de cicatrizes e regeneração de tecidos, um outro lado benéfico do uso da luz na medicina regenerativa.



Sistemas de
Veiculação
(DDS)



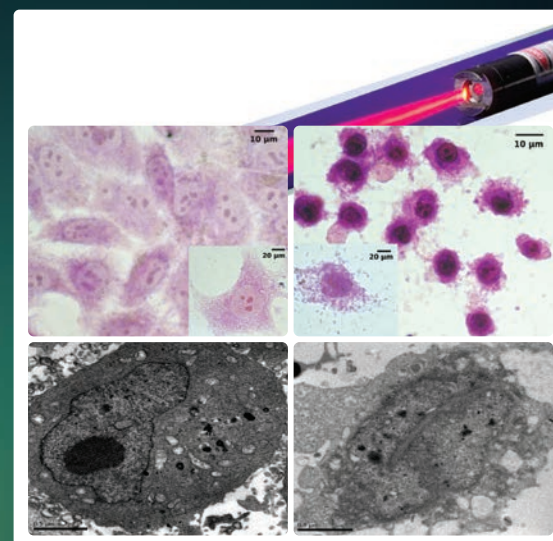
Alguns pigmentos naturais ou sintéticos absorvem luz visível. Estas moléculas quando são excitadas pela luz produzem radicais livres que vão matar as células doentes do câncer, seja, de pele, traquéia, próstata, bexiga e mama. Já está em uso no Brasil e no mundo, **É a Terapia Fotodinâmica.**



As moléculas que absorvem luz, conhecidas como fármacos fotossensibilizadores são de difícil aplicação direta nas células ou órgãos. Com a nano-veiculação podemos melhorar a ação destas moléculas contra as células com câncer e outras doenças cutâneas. Podemos até mesmo controlar a regeneração de tecidos, é a **Medicina Regenerativa.**

LUZ, IMAGEM & CIÊNCIA

Terapia Fotodinâmica e Fotobiomodulação



Na Terapia Fotodinâmica,
As células que contêm as moléculas que absorvem luz visível são eliminadas por um processo de morte celular por apoptose ou necrose. Assim destrói-se as células com câncer. Quando se quer regenerar tecidos, usamos doses de luz e/ou fármacos aplicados de forma controlada e diferente.