

# RADIAÇÃO SOLAR – ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS\*

J.J. PEDROSO DE LIMA

Serviço de Biofísica. Faculdade de Medicina de Coimbra. Coimbra

## RESUMO

No presente trabalho considera-se a constituição da luz solar e as propriedades dos seus componentes. Refere-se a história dos raios solares até atingirem o homem. Descrevem-se, de modo simplificado, os mecanismos de interacção da luz solar sobre as moléculas, as diferentes possibilidades de absorção de energia por estas e as possíveis consequências biológicas daí resultantes. É dada uma atenção especial às radiações ultra-violeta e infra-vermelha e consideradas algumas das fontes de produção artificial destas radiações.

## SUMMARY

### Solar radiation – Physico-chemical Aspects

The solar radiation spectrum and the properties of its components are studied in the present paper. The history of the sun rays before reaching earth surface is analysed. A simplified analysis of the interaction mechanisms of these components with molecules, the energy absorption capabilities of the latter and the expected biological consequences are considered. Special emphasis are given to the properties of ultra-violet and infra-red radiations and their production considered.

A maior parte da radiação que atinge a terra é de natureza electromagnética e provém, directa ou indirectamente, do sol.

A radiação solar é bastante complexa na sua constituição mas apresenta apenas uma pequena parte dos diferentes tipos de radiação electromagnética conhecidos.

As ondas electromagnéticas podem ter comprimentos de onda que vão desde  $10^9$  cm (dezena de milhar de quilómetros) a  $10^{-13}$  cm (bilionésimo do milímetro), (Fig. 1).

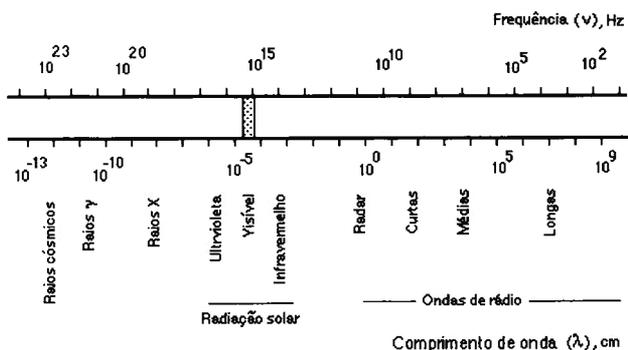


Fig. 1 - Espectro da radiação electromagnética.

Embora certas propriedades básicas sejam comuns a todas as radiações electromagnéticas, a gama das frequências do espectro é tão larga que as características físico-químicas individuais dos diferentes tipos de radiação e o seu impacto sobre o homem são, essencialmente, diferentes.

Uma parte da radiação emitida pelo sol, na direcção da terra, é absorvida pelas atmosferas solar e terrestre, não atingindo a terra. Por sua vez, a radiação solar que chega à superfície terrestre é constituída por duas componentes, uma directa e outra de radiação dispersa, por vezes designadas respectivamente luz solar e luz do céu. A radiação total, conjunto da luz solar e da luz

do céu, é também frequentemente designada de radiação global. Só parte da radiação global é, porém, luz visível, correspondendo esta a um estreito intervalo de comprimentos de onda do espectro que se estende dos 400 aos 700 nm.

A radiação solar é predominantemente térmica visto 59% da sua energia se situar no infravermelho (I.V.). Do restante da energia, 40% é radiação luminosa (visível) e 1% ultravioleta (U.V.).

A potência total média por unidade de área proveniente do sol, recebida na camada externa da atmosfera, chamada de constante solar é de cerca de  $2 \text{ cal cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$  ou mais exactamente  $1368 \pm 7 \text{ w m}^{-2}$ . Devido à reflexão nas nuvens, absorção atmosférica, etc. a energia média que, de facto, atinge a superfície da terra é de cerca de  $1,5 \text{ cal cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$  ou  $1046 \text{ w m}^{-2}$ .

A intensidade máxima da radiação electromagnética proveniente do sol é na região do verde, para comprimentos de onda da ordem dos 500 nm.

O sol emite luz aproximadamente como a do corpo negro a uma temperatura próxima dos  $5800^\circ\text{K}$ . A curva 1 da Fig. 2 mostra o espectro de emissão do corpo negro a esta temperatura.

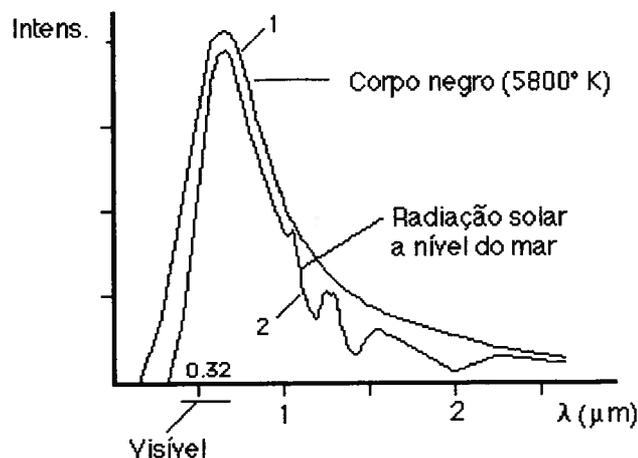


Fig. 2 – O espectro solar aproximado (1) e o espectro da radiação solar ao nível do mar depois da atenuação atmosférica (2).

\*Baseado na lição proferida nas Jornadas de Dermatologia de Coimbra (Fotodermatologia) organizadas no Luso pela Clínica de Dermatologia da Faculdade de Medicina e H. U. C., sob a direcção do Prof. A. Poiares Baptista em 14/15 Dezembro 1990.

Na curva 2 da Fig. 2 é também observável o efeito da absorção da luz solar pela atmosfera. O corte brusco nos U.V. de 320 nm (0,32  $\mu\text{m}$ ) é produzido pelo ozono ( $\text{O}_3$ ) que absorve fortemente os raios com comprimentos de onda entre os 200 a 320 nm e depois, menos intensamente, até comprimentos de onda da ordem dos 360 nm.

Por sua vez, o oxigênio molecular absorve fortemente a radiação U.V. abaixo dos 180 nm.

A quantidade de U.V. que atinge a superfície da terra depende também da altitude, da hora do dia e da latitude. Este efeito é devido ao aumento do trajeto nos raios quando a luz percorre obliquamente a atmosfera. No Inverno muito pouca ou mesmo nenhuma radiação de comprimentos de onda inferiores a 320 nm atinge o solo, ao nível do mar nas latitudes norte. Contrariamente, durante o Verão, entre as 09,30 H e as 15,30 H, quantidades apreciáveis de U.V. desta gama de comprimentos de onda são detectáveis naquelas latitudes.

Por outro lado, nas montanhas, comprimentos de ondas tão pequenos como 290 nm poderão atingir o solo em quantidades significativas.

Na Fig. 3 encontram-se os espectros absolutos das energias que atingem a superfície terrestre, ao nível do mar, para diferentes ângulos do sol acima do horizonte. Estas curvas são calculadas e foram obtidas com a suposição de não haver vapor de água na atmosfera e existir uma concentração de ozono constante e igual ao valor médio real.

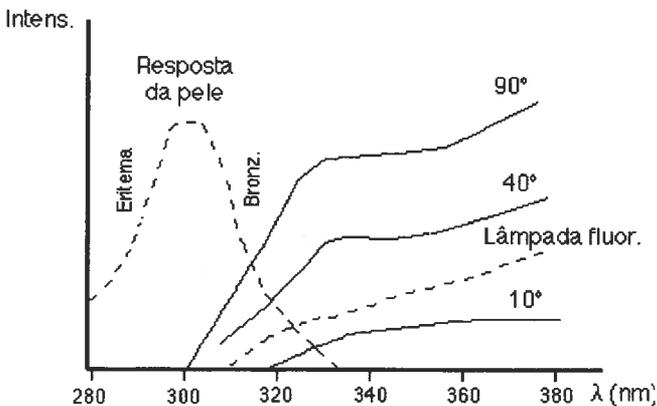


Fig. 3 - Espectros aproximados da radiação solar na região de interesse biológico, para vários ângulos de incidência da luz solar, espectro de uma lâmpada de fluorescência e curva de resposta da pele.

A radiação solar recebida do sol é responsável pelo desenvolvimento e existência continuada de vida na terra.

A distribuição espectral bem como a energia total da radiação que atinge a superfície da terra, têm importantes consequências biológicas e ambientais.

Por exemplo, o papel da luz solar como causadora de efeitos biológicos sobre a pele humana é bem conhecido desde há muitos anos (Fig. 3). Com as investigações levadas a cabo, no último século, sobre os efeitos (benéficos e prejudiciais) da luz solar, ficou claro que a maioria das acções, sobre a pele, eram causadas por radiação de comprimento de onda inferior a 400 nm, ou seja, radiação U.V..

Na radiação solar encontram-se U.V. de comprimentos de onda entre 100 e 400 nm que os dermatologistas costumam distribuir em três regiões:

| λ (comprimento de onda) | Energia       |
|-------------------------|---------------|
| U.V.A - 400 - 315 nm    | 3,1 - 3,9 eV  |
| U.V.B - 315 - 280 nm    | 3,9 - 4,4 eV  |
| U.V.C - 280 - 100 nm    | 4,4 - 12,4 eV |

Outras classificações existem, porém, para os U.V. em geral, e não somente os do espectro solar. A radiação U.V. forma a parte do espectro que se situa entre a região do visível e a região dos raios X sendo comum, em física, estabelecer os seguintes grupos:

|               |              |               |
|---------------|--------------|---------------|
| U.V. próximos | 400 - 300 nm | 3,1 - 2,7 eV  |
| U.V. médio    | 300 - 200 nm | 2,7 - 6,2 eV  |
| U.V. remotos  | 200 - 100 nm | 6,2 - 12,4 eV |
| U.V. extremos | <100 nm      | <12,4 eV      |

Uma terceira classificação é, por vezes, usada em biologia:

|                |              |              |
|----------------|--------------|--------------|
| U.V. próximos  | 400 - 315 nm | 3,1 - 3,9 eV |
| U.V. actínicos | 315 - 200 nm | 3,9 - 6,2 eV |
| U.V. vacuum    | <200 nm      | <6,2 eV      |

É também comum dividir os U.V. em duas categorias: os abióticos e os bióticos. Os primeiros, com comprimento de onda inferior a 300 nm, capazes de destruir células, os últimos, incapazes de produzir a morte celular, com comprimento de onda acima daquele valor. A nomenclatura desta divisão como que estabelece implicitamente duas capacidades biológicas inerentes aos raios U.V.: a estimulação de funções (acção biótica) e a eliminação de germes (acção abiótica).

A radiação U.V. pode ser produzida por aquecimento de um corpo até à incandescência ou através de descargas em gases ou vapores. Apesar da maior fonte de U.V., o sol, ser do primeiro tipo, não é possível obter através de aquecimento de filamentos, por efeito Joule, uma produção eficaz de U.V.. Por exemplo, numa lâmpada de 100 W só cerca de 0,1% da potência emitida é na região dos U.V.. Por esta razão as descargas em gases são virtualmente o único meio utilizado na produção de radiação U.V. artificial. As lâmpadas de arco e as de descarga em vapor de mercúrio, com ou sem revestimentos fluorescentes são, presentemente, os tipos mais usados.

As lâmpadas de arco de Xe, a várias atmosferas, emitem um espectro de U.V. que é semelhante ao solar, (Fig. 4).

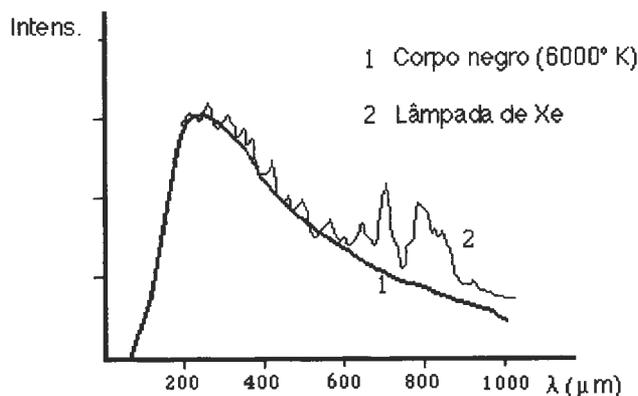


Fig. 4 - Espectros aproximados da radiação produzida pelo corpo negro a 6000° K e por uma lâmpada de Xe pulsada.

As lâmpadas de descarga em vapor de mercúrio a baixa pressão emitem um espectro com uma linha de comprimento de onda 253,7 nm onde se encontra mais de 90% da potência emitida, como se pode observar na Fig. 5. Estas lâmpadas são utilizadas como germicidas. Uma importante utilização deste espectro é nas chamadas lâmpadas fluorescentes que utilizam a linha de 253,7 nm para obter luz visível de fluorescência. De facto, estas são lâmpadas de descarga em vapor de mercúrio a baixa pressão com um revestimento fluorescente na face interior do tubo de vidro. A substância fluorescente é excitada pelos U.V. de 253,7 nm sendo emitido um espectro de fluorescência que depende da

natureza da substância. O rendimento destas lâmpadas é muito superior ao das lâmpadas de incandescência. Por exemplo para o corpo negro a 2000° C o rendimento da emissão luminosa visível é de somente 0,3%. Para 3000° C o rendimento sobe para cerca de 3%. Quando se estuda o rendimento de emissão de luz visível em função da temperatura do corpo negro obtém-se uma função crescente até cerca de 6000° C, ocorrendo aí um máximo, com o valor de aproximadamente 13%. Curiosamente o máximo referido corresponde à temperatura do sol. Este facto tem certamente a ver com a adaptação da visão humana à luz solar e poderá ser uma importante razão para explicar a selecção desta franja do espectro para luz visível.

Quando se aumenta a pressão do vapor de mercúrio, o espectro emitido torna-se contínuo, (Fig.5).

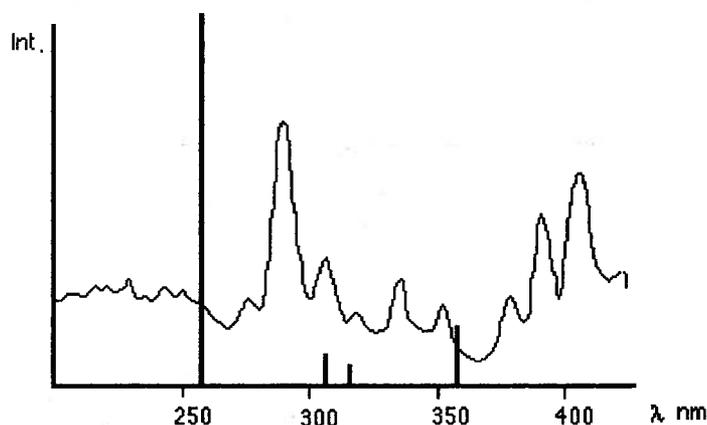


Fig. 5 - As riscas (traço grosso) são o espectro emitido por uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão. O espectro contínuo corresponde à emissão quando a pressão do vapor de mercúrio tem valor médio.

As lâmpadas modernamente utilizadas em actinoterapia emitem um espectro contínuo que se estende dos 270 aos 40 nm com um pico a cerca de 310 nm.

Neste texto vamos basear-nos, sobretudo, na primeira das classificações dos U.V., acima referidas.

As três regiões definidas possuem propriedades físicas e potencialidades de acção biológica consideravelmente diferentes.

As propriedades dos diversos tipos de radiações U.V. estão relativamente bem estudadas podendo ser resumidas muito sumariamente como se segue:

**U.V.A** - São os menos energéticos. Estão presentes na luz solar em maior abundância do que os tipos B e C. Podem ser obtidos a partir do arco de carbono após filtração (por exemplo, um filtro de Novio-flint bário). Estão presentes na luz das lâmpadas de vapor de Hg para pressões iguais ou superiores à normal. Apresentam pequeno poder eritematogénico. Têm grande acção fotoquímica. São bióticos. São os principais responsáveis pela fotossíntese. Penetram bem o vidro ordinário, a água, o quartzo, o sal gema e o ar. Apresentam poucas propriedades biológicas utilizáveis directamente em medicina.

**U.V.B** - Podem ser obtidos com lâmpadas de vapor de mercúrio (média pressão) ou de arco metalizado (ferro e tungsténio) após filtração (por exemplo, com filtro de Pyrex -flint bário). Têm grande poder eritematogénico. São capazes de produzir pigmentação e formar a vitamina D a partir da pró-vitamina D. São os U.V.s mais utilizados no campo da medicina.

**U.V.C** - São os mais energéticos. Na porção inferior do respectivo intervalo de comprimentos de onda já pertencem ao grupo das chamadas radiações ionizantes. Podem obter-se utilizando lâmpadas de vapor de mercúrio, de baixa pressão e paredes de quartzo, com filtro de Pyrex-flint bário. São produzidos

também pelas lâmpadas de hidrogénio. São abióticos. São facilmente absorvidos pelos vidros.

A radiação U.V.C na região de 100 a 200 nm é praticamente absorvida no ar, apresentando poucas probabilidades de acção biológica, à parte os efeitos indirectos resultantes da produção de ozono e óxidos de azoto no ar.

As acções físico-químicas da radiação U.V. podem resumir-se aos efeitos resultantes da interacção desta radiação com átomos ou com moléculas.

A produção de ionização (por efeito fotoeléctrico ou Compton), de fenómenos de fluorescência e o desencadeamento de reacções fotoquímicas são efeitos destas interacções.

A segunda destas propriedades tem sido utilizada através da chamada luz de Wood. Após filtração por óxido de níquel (filtro de Wood) que deixa passar unicamente comprimentos de onda entre 330 e 380 nm, a radiação U.V. é utilizada, por exemplo, em análise química, para identificar fracções separadas de substâncias fluorescentes.

São também conhecidos os espectros de absorção dos U.V. para numerosas moléculas de interesse biológico. Um exemplo é o caso das proteínas. De um modo geral os espectros de absorção U.V. das proteínas podem decompôr-se em três partes: na região dos comprimentos de onda de 250 nm o espectro de absorção é devido aos ácidos aminados aromáticos (tirosina, triptofano e fenilalanina) para os quais ocorrem transições quânticas. No intervalo de comprimentos de onda entre os 250 e 210 nm o espectro é mais complexo e depende dos outros ácidos aminados. Para os comprimentos de onda inferiores a 210 nm o espectro depende principalmente das ligações peptídicas. Um ponto importante a frisar é o de que o espectro de absorção de uma macromolécula não é igual à soma dos espectros de absorção dos seus constituintes. Muitas vezes verifica-se que o espectro de absorção de uma proteína é mais intenso do que a soma dos espectros dos seus constituintes, efeito que é chamado de hiper-cromismo. Além disso, o espectro encontra-se ligeiramente deslocado para os grandes comprimentos de onda. Noutras condições, contudo, pode observar-se hipocromia e os deslocamentos ocorrem no sentido dos pequenos comprimentos de onda. Estes efeitos devem-se às modificações do meio onde se situam os cromóforos e estão também associados à estrutura da proteína. Dependem de um conjunto de factores entre os quais a temperatura, o tipo de solvente e o pH.

Para se ter uma ideia correcta da radiação U.V. que, de facto, atinge a crosta terrestre, interessa conhecer os fenómenos que ocorrem na atmosfera com esta radiação.

A radiação ultravioleta é atenuada na atmosfera principalmente pelos efeitos seguintes:

a) Absorção pelo ozono atmosférico que se concentra numa camada entre 10 e 50 km acima do nível do mar com uma máxima concentração de cerca de 10 ppm a uma altitude de 25 km.

b) *Rayleigh scattering* (dispersão de Rayleigh) causado pelo oxigénio, azoto e outros componentes moleculares presentes na atmosfera, que funcionam como centros de dispersão com dimensões pequenas comparadas com o comprimento de onda da radiação.

c) *Mie scattering* (dispersão de Mie) produzidas por partícula de pó, aerossóis, gotículas de água e outras partículas de diâmetro comparável ao comprimento de onda da radiação.

O espectro de energia da radiação dispersa é muito diferente do espectro incidente na atmosfera (Fig. 6).

Além disto, o tecto de nuvens e a reflexão do solo afectam a componente difusa da radiação global.

A radiação U.V. de comprimento de onda menor do que 200 nm é efectivamente absorvida por todos os materiais comuns, incluindo o ar, não oferecendo geralmente risco como constituinte da radiação solar. A radiação dispersa de Rayleigh é originada pela interacção da luz incidente com os electrões da molécula dispersora. Se a energia de um fóton é diferente daquelas para as quais ocorre absorção numa dada molécula, o

campo eléctrico da onda electromagnética força vibrações periódicas nos electrões dessa molécula. Origina-se assim um momento dipolar eléctrico oscilatório com a frequência da luz incidente. O dipolo oscilante assim criado funciona como um emissor secundário de radiação electromagnética, dando origem à radiação dispersa.

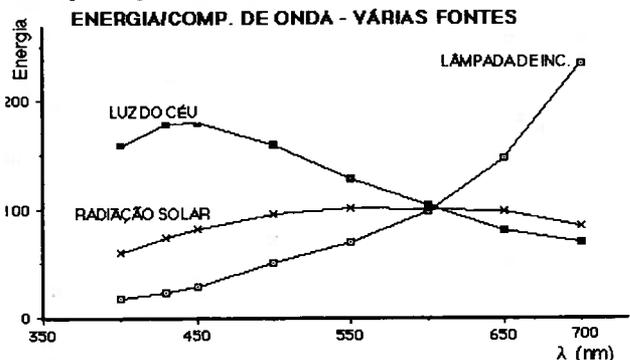


Fig. 6 - Espectros aproximados da luz solar directa, da luz dispersa (luz azul do céu) e da luz emitida por uma lâmpada de incandescência. Em ordenada a energia emitida, em abcissa o comprimento de onda λ.

Quando a luz emitida é do mesmo comprimento de onda da luz incidente diz-se que ocorreu dispersão de Rayleigh. Se a vibração ou rotação moleculares originam que a radiação dispersa tenha comprimento de onda diferente da radiação excitadora incidente, então diz-se que ocorreu dispersão de Raman. Este efeito é, contudo, muito menos provável do que a dispersão de Rayleigh, podendo desprezar-se no presente contexto. Igualmente, a acção da componente do campo magnético da onda incidente na produção da luz dispersa é irrelevante.

A relação entre a intensidade incidente  $I_0$  de um feixe de luz não polarizada e a intensidade de  $i_0$  da luz difundida emergente, por unidade de volume e segundo o ângulo, é dada pela equação.

$$\frac{i_0}{I_0} = \frac{8 \pi^4 \nu^2 \alpha^2 (1 + \cos^2 \theta)}{\lambda^4 r^2}$$

onde  $\nu$  é o número de centros de dispersão por  $\text{cm}^3$ ,  $\alpha$  é a polarização ou dipolo induzido por unidade de intensidade de campo,  $r$  é a distância das moléculas ao detector e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação.

A dispersão é fortemente dependente do comprimento de onda da radiação, visto variar com o inverso da sua quarta potência. No caso da luz visível do espectro da radiação solar, a maior dispersão ocorre com os menores comprimentos de onda (azul e violeta). Este facto e a maior sensibilidade do olho humano ao azul, são os responsáveis pela cor azul do céu. Também, no pôr do sol, a cor vermelha resulta do mesmo fenómeno. Neste caso, o espectro da luz que atinge os nossos olhos foi privado de azuis e violetas, devido à dispersão de Rayleigh.

A equação de Rayleigh aplica-se a partículas isotrópicas suficientemente distanciadas entre si e com dimensões pequenas, quando comparadas com o comprimento de onda da luz incidente.

Os raios infravermelhos (I.V.) são radiações electromagnéticas cujos comprimentos de onda se situam entre os  $3 \times 10^6$  e os 760 nm. É radiação invisível, incapaz de accionar o mecanismo molecular da visão. É possível distinguirem-se as seguintes regiões no espectro de I.V.:

|                         |                                   |
|-------------------------|-----------------------------------|
| 760 - 1300 nm           | região fotográfica                |
| 1300 - 2500             | região dos harmónicos             |
| 2500 - 25000            | região das vibrações fundamentais |
| 25000 - $3 \times 10^6$ | região das rotações moleculares   |

Na primeira das regiões a característica proeminente, como o nome indica, é a capacidade oxidreductora.

As regiões seguintes são determinadas pelos espectros de absorção molecular dos I.V..

A absorção, por moléculas, de energia na região do I.V. origina aumentos nas frequências de vibração de átomos ou grupos de átomos constituintes das moléculas. Contrariamente ao que sucede nas interacções com radiação visível e U.V., a configuração electrónica não é alterada. Ocorre, contudo, alteração no momento dipolar eléctrico das moléculas devido ao novo movimento dos átomos que as constituem. Os espectros de I.V. com interesse ocorrem como resultado de movimentos ao longo das ligações de valência, ou normais a estas, correspondendo ao alongamento da ligação ou à sua deformação.

Os raios infravermelhos têm um poder de penetração tanto maior quanto maior for a sua energia. Deste modo, os raios infravermelhos de maior comprimento de onda são absorvidos na espessura de cerca de um décimo de mm, a seguir à superfície da pele.

Para os infravermelhos de menor comprimento de onda (1500 a 750 nm), cerca de 20% dos raios podem atingir 1 mm de profundidade e aproximadamente 5% os 2 mm. Com raios de 1200 nm só uma fracção mínima dos raios atinge os 3 mm. Contudo, é interessante notar que a luz vermelha tem maior poder de penetração que a radiação infravermelha. Espessuras de tecido como a orelha e a mão, não absorvem totalmente os feixes de luz vermelha.

Como dissemos, a radiação infravermelha é absorvida nas camadas superficiais da pele onde origina a produção de calor. No entanto, a pequena penetração destes raios na pele é suficiente para permitir obter fotografias com interesse da rede vascular venosa subcutânea, invisível na sua maior parte, com luz branca.

Dada a sua pequena energia os fótons infravermelhos não produzem ionização em moléculas orgânicas e dificilmente originam reacções fotoquímicas. A sua acção reduz-se ao aumento da energia de vibração e rotação moleculares, ou seja, da agitação térmica das moléculas do meio absorvente levando a uma elevação da temperatura.

A produção de calor no local da irradiação com infravermelhos, associada a uma muito débil actividade fotoquímica, são as características básicas da acção biológica dos I.V..

Numa perspectiva macroscópica a interacção da radiação electromagnética de baixa energia com a matéria consiste no efeito dos campos magnético  $\vec{H}$  e eléctrico  $\vec{E}$  da radiação, gerando o aparecimento de magnetização e electrização no meio. Podem traduzir-se estes fenómenos pelos vectores indução magnética  $\vec{B}$  e indução eléctrica  $\vec{D}$  através das equações de Maxwell

$$\frac{\vec{B}}{\vec{D}} = \mu \frac{\vec{H}}{\epsilon \vec{E}}$$

onde  $\mu$  ( $\nu$ ) e  $\epsilon$  ( $\nu$ ) são a permeabilidade magnética e a permissividade dieléctrica do meio, funções da frequência  $\nu$  da radiação.

O valor de  $\mu$  nos tecidos é muito pequeno sendo, em geral, desprezado. A permissividade dieléctrica  $\epsilon$  costuma considerar-se constituída por dois componente  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ . A primeira componente é caracterizada a tendência do meio à formação e orientação de dipolos eléctricos sendo chamada de constante dieléctrica do meio. A componente  $\epsilon''$  caracteriza o deslocamento das cargas frouxamente ligadas e dependentes directamente da condutividade eléctrica  $\sigma$  do meio segundo a equação

$$\epsilon'' = \frac{\sigma}{2\pi\nu}$$

Para certas frequências, chamadas de frequências de ressonância, verifica-se uma variação drástica destas grandezas. Comparando os potenciais de ionização de moléculas ou radicais com

interesse biológico, com as energias dos fotões das diversas faixas que constituem o espectro solar, poder-se-á ter uma ideia dos processos prováveis de interacção. Nos quadros que se seguem encontram-se algumas energias de fotões e potenciais de ionização de moléculas orgânicas e de átomos que nelas inter-vêm.

No Quadro 1 que segue encontram-se alguns valores de potenciais de ionização de moléculas e radicais orgânicos ou com interesse biológico.

QUADRO 1 – Potenciais mínimos de ionização de moléculas ou átomos com interesse biológico.

| Potenciais de Ionização e Y |                                       |
|-----------------------------|---------------------------------------|
| H <sub>2</sub> – 15,44      | CH <sub>4</sub> – 13,12               |
| H – 13,62                   | CH <sub>3</sub> – 9,96                |
| C – 11,24                   | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> – 10,56 |
| N – 14,24                   | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> – 11,42 |
| O – 13,57                   | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> – 11,62 |

No Quadro 2 encontram-se os comprimentos de onda e energias da radiação electromagnética desde os U.V. aos I.V..

QUADRO 2 – Comprimentos de onda e correspondentes energias de alguns fotões.

| λ, nm | E, eV |
|-------|-------|
| 10    | 124,2 |
| 100   | 12,4  |
| 124   | 10    |
| 200   | 6,2   |
| 400   | 3,1   |
| 800   | 1,6   |
| 1000  | 1,2   |
| 1200  | 1,03  |
| 1400  | 0,89  |
| 1600  | 0,78  |

Facilmente se constata que a ionização de estruturas biológicas só poderá ocorrer com o U.V. remoto. De um modo geral, as estruturas biológicas necessitam de energias acima dos 10 eV para sofrerem ionização. Os fotões com esta energia têm comprimento de onda 124 nm e correspondem ao U.V. solar que não atinge, praticamente, a superfície terrestre.

A radiação U.V. solar pode contudo, produzir excitação em átomos ou moléculas. As transições correspondentes à excitação de um electrão de valência de um nível para outro estão associadas energias da ordem do eV, ou seja, fotões na região do U.V. e do visível. Os fotões de maior comprimento de onda do espectro solar não são suficientemente energéticos para induzir transições electrónicas, mas têm a possibilidade de fazer vibrar os átomos de uma molécula em relação a uma posição de equilíbrio. As energias de vibração são da ordem de 1/10 eV. Deste modo, os I.V. próximos podem excitar as transições de vibração molecular.

Uma outra possibilidade requer ainda menos energia. Trata-se da rotação molecular em torno do centro de massa da molécula. As energias de rotação molecular são da ordem de 1100 eV a que corresponde o I.V. remoto e as microondas.

As energias do espectro ainda mais baixas só afectam o conjunto global das moléculas conferindo-lhes uma orientação determinada pela direcção e sentido do campo eléctrico da radiação electromagnética.

Consideremos agora a penetração e propagação das ondas electromagnéticas, num meio material de dimensões muito grandes, em comparação com o comprimento de onda da radiação.

Tratando-se de um dieléctrico perfeito, ou seja, um isolante (ε = 0), a onda ao encontrar o meio, é reflectida por este e refractada através dele sem dissipação de energia. Se o meio é um condutor perfeito (ε = 0) a onda não pode penetrar senão até ao limite de uma fina camada de espessura δ, chamada profundidade de penetração, cujo valor é

$$\delta = 1 / \sqrt{\pi \nu \mu \sigma}$$

A potência dissipada por unidade de volume é

$$P = 1/2 \sigma |E|^2$$

Quando o meio tem dimensões da ordem do comprimento de onda da radiação, ou apresenta variações, geométricas ou estruturais ocorrendo em distâncias inferiores ou comparáveis a estes fenómenos como a difracção e a dispersão poderão ocorrer.

O tecido biológico sujeito à radiação solar é submetido ao conjunto dos fenómenos mencionados.

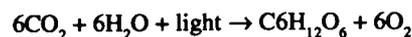
No Quadro 3 para diversos comprimentos de onda da radiação incidente, encontram-se a constante dieléctrica relativa do meio ε'/ε<sub>0</sub> (em relação à constante do vazio ε<sub>0</sub>), a sua condutividade σ em mho.m<sup>-1</sup> e a profundidade de penetração da radiação σ em m

QUADRO 3 – Constante dieléctrica relativa do meio ε'/ε<sub>0</sub> (em relação à constante do vazio ε<sub>0</sub>), condutividade σ em m para diversos comprimentos de onda da radiação incidente.

|                  | λ(nm)                | ε'/ε <sub>0</sub> | σ (mho.m <sup>-1</sup> ) | δ (m)    |
|------------------|----------------------|-------------------|--------------------------|----------|
| Ondas Hertzianas | 3 x 10 <sup>10</sup> | 160 → 30          | 0,06 → 0,02              | 0,2 → 2  |
|                  | 3 x 10 <sup>8</sup>  | 50 → 6            | 1,5 → 0,1                | 0,03 → 2 |
|                  | 3 x 10 <sup>5</sup>  | ≈ 1               | elevada                  | derme    |
| IY Visível UY    | 300                  | ≈ 1               | elevada                  | epiderme |

Os valores dentro de um rectângulo correspondem a tecido muito rico em H<sub>2</sub>O (por exemplo, pele ou músculo) enquanto que, do outro lado da seta, se encontram os valores para tecido pobres em água (por exemplo, osso ou gordura).

A radiação solar é a fonte de energia impulsadora das transformações biológicas. Além de possibilitar aos seres vivos manter temperaturas para as quais os processos metabólicos podem ocorrer é também uma fonte de energia para as próprias reacções. Nos organismos fotoautotróficos a energia solar do visível e dos I.V. e U.V. próximos é convertida em energia livre de compostos estáveis. As plantas verdes, as algas e algumas bactérias fazem uso da energia radiante na região do visível e do U.V.A, para a síntese de compostos ricos em energia, tais como a glucose. Esta síntese é feita a partir de moléculas inorgânicas muito simples, essencialmente água e anidrido carbónico. A reacção global da fotossíntese é representada por



$$\Delta G_0 = +2870 \text{ KJ/mole}$$

Esta reacção, que é exergónica, corresponde ao inverso do combustão da glucose. Nesta reacção o processo de aproveitamento da energia solar não é simples. O primeiro importante também complexo estágio é a redução de NADP<sup>+</sup> e a fosforilação do ADP originando ATP, com libertação de uma molécula de oxigénio. Numa cadeia subsequente de reacções sem a intervenção da luz, NADPH e ATP surgem como fontes de energia para a redução do CO<sub>2</sub>.

Após uma reacção fotoquímica, moléculas são excitadas ficando em estados de energia mais elevados que o fundamental, por absorção de energia luminosa. Como consequência, poderão ser quebradas ligações químicas e formadas novas bandas de energia, criando-se a possibilidade das moléculas serem oxidadas ou reduzidas, com alteração da sua configuração.

Só a luz absorvida pode ser efectiva em termos fotoquímicos. A maioria das moléculas, todavia, é estável sob a acção da luz visível embora a possam absorver. Existem, nestes casos, canais de reacção efectivos para desactivação dos estados ópticos excitados que são competitivos com as reacções químicas.

Todos estes processos, incluindo a própria absorção da luz, são chamados de reacções fotofísicas. Em termos gerais uma reacção fotofísica consiste numa sequência de passos na qual só a primeira é verdadeiramente fotoquimicamente induzida (primária). Por exemplo, conhecem-se mais de cem passos na reacção cuja equação se escreveu em cima.

Algumas considerações sobre os estados de energia das moléculas poderão ser úteis.

Uma molécula livre pode existir em diferentes *estados estacionários* (com tempos de vida médios longos). Estes estados podem ser suficientemente bem descritos pelas soluções  $\Psi_{(n)}$  da equação de Schrödinger do sistema, não relativista e independente do tempo.

A cada um destes diferentes estados corresponde um valor distinto de energia e momento angular, uma distribuição característica da densidade electrónica, e, em geral, uma geometria de equilíbrio bem definida.

Com uma aproximação suficientemente boa, a energia do estado Y pode considerar-se constituída por três termos

$$E_i = E_{el(i)} + E_{v(i)} + E_{rot(i)}$$

onde  $E_{el(i)}$  é a energia electrónica;

$E_{v(i)}$  é a energia vibracional do núcleo no campo de potencial dos electrões;

$E_{rot(i)}$  é a energia rotacional da totalidade da molécula.

Os electrões de valência podem ser excitados para níveis de energia mais elevados, com energias de excitação ( $\Delta E_{ex}$ ) na gama dos valores de 1 a 5 eV, correspondendo a quantas luz de comprimentos de onda  $\lambda$  entre 1000 a 200 nm.

As vibrações internas e rotações moleculares requerem fotões de menor energia, tipicamente  $\Delta E_v \approx 10^{-1}$  eV e  $\Delta \approx 10^{-3}$  eV, respectivamente.

Em situações não especiais, em fotoquímica bem como em fotobiologia, a gama de energias com interesse vai de 1 a 10 eV. Dos fotões do espectro solar só aqueles com comprimento de onda  $\lambda > 300$ nm (energia  $< 2,7$  eV) penetram na atmosfera e atingem a superfície da terra. As lâmpadas de tungsténio com ampola de vidro têm um limite semelhante, enquanto que as lâmpadas de hélio e de vapores de metal com ampola de quartzo permitem efectivamente quantas até 6,2 eV ( $\lambda \approx 200$  nm).

O primeiro potencial de ionização da maioria dos compostos orgânicos é, como vimos, de cerca de 10 eV.

A energia das regiões da luz visível, U.V. próximo e I.V., é convertida em energia livre e armazenada na própria constituição e compostos químicos estáveis. Só cerca de 0,05% ( $1,7 - 3 \times 10^{17}$  J/mês) de energia solar total que atinge a terra é transformada através da fotossíntese e, portanto, tornada utilizável pela biosfera. A maior parte é emitida na forma de energia calorífica para o espaço exterior.

As energias dos diferentes estados de uma molécula podem observar-se convenientemente através de diagramas de níveis de

energia. Nas fases condensadas a rotação está dificultada e as vibrações amortecidas em maior ou menor grau. Como consequência, os correspondentes níveis de energia não são estreitos mas antes alargados. No que se segue vamos ignorar as rotações. Falaremos unicamente de estados vibracionais de excitação electrónica. De grande importância são as suas vidas médias «naturais» individuais  $t_i$ , das quais dependem muito a população de moléculas que se pode obter (concentração) e as velocidades de reacção.

Quase todas as moléculas orgânicas têm um número par de electrões. Nos seus estados electrónicos mais baixos, os momentos angulares intrínsecos (spins) dos electrões têm soma nula, ou seja, um spin resultante total zero, caracterizado por um número quântico  $S = 0$  e uma multiplicidade  $2S+1=1$  (singleto). Os estados singletos são diamagnéticos.

Uma outra importante configuração corresponde a  $S = 1$  e  $2S+1=3$  (triplete), no qual um par de electrões tem spins paralelos. Os estados com  $S \neq 0$  são paramagnéticos.

As transições entre estados, e portanto os seus tempos médios de vida, são governados por regras de selecção, sendo um dos mais rigorosos o princípio da conservação da multiplicidade. Deste modo, um estado tripleto é de vida média relativamente longa, se houver unicamente estados singletos abaixo dele na escala de energia.

Uma mudança de multiplicidade, ou seja, uma variação de spin proibida, pode ocorrer devido à acção de um campo magnético interno intenso resultante do movimento orbital de electrões.

Existe sólida evidência de que a radiação ultra-violeta, nas regiões de comprimento de onda do U.V.C e U.V.B (200-280 nm e 280-315 nm, respectivamente), é causa efectiva de acções somáticas como consequência de interacções fotoquímicas.

Há um período latente entre a exposição e os sintomas. O eritema é o principal efeito agudo. A vermelhidão produzida na pele é causada pela dilatação dos vasos sanguíneos. O eritema é produzido principalmente pelos U.V. de comprimentos de onda de 240 a 315 nm.

A sensibilidade à radiação U.V. depende largamente da pigmentação e espessura da pele e do local anatómico da exposição.

Os efeitos menos agudos são, em primeiro lugar, a pigmentação mediata, que aparece durante, ou pouco tempo após a irradiação e, em segundo lugar, a melanogénese.

Contudo, todas as regiões do espectro da radiação electromagnética podem originar danos sérios no homem. Em geral, quando se fala dos efeitos biológicos das radiações, foca-se a atenção na região do espectro caracteristicamente associada com os fenómenos de ionização. Porém, todos os efeitos da ionização, tais como a carcinogénese, podem também resultar de uma junção, não usual, de intensidade e duração de uma das chamadas radiações não ionizantes. É o caso da libertação de electrões num megapulso de laser, ou as exposições prolongadas aos raios infravermelhos.

## BIBLIOGRAFIA

1. BERTRAND A., DUCASSOU D., HEALY J. -C. et ROBERT J.: Abrégé de Biophysique, Tome I, Ed. Masson, 1979; pp. 151-157.
2. HOBBIERK: Intermediate Physics for Medicine and Biology, J Wiley & Sons 2nd Ed 1988; pp. 371-394.
3. VAVILOV S. I.: The human eye and the sun. Pergamon Press Ed. 1965; pp. 40-66.
4. DELORME G. et TESSIER J.-P.: Manuel d'Électroradiologie-Tome I 1978; pp. 41-46 Masson Ed Paris.