

Estudos espectroscópicos e cinéticos do fotobranqueamento de corantes xantênicos irradiados por sistemas LED em meio aquoso.

Juliana Semensato¹ (IC), Diogo Silva Pellosi¹ (PG), Vagner Roberto Batistela¹ (PQ), Wilker Caetano¹ (PQ), *Noboru Hioka¹ (PQ).
*e-mail: nhioka@uem.br

¹ Universidade Estadual de Maringá – Departamento de Química.

Palavras Chave: fotobranqueamento, xantenos, LED.

Introdução

Soluções aquosas de corantes xantênicos como fluoresceína (FSC), eosina Y (EOS), eritrosina B (ERI) e rosa bengala B (RBB), Figura 1, possuem alta capacidade de absorção de luz.

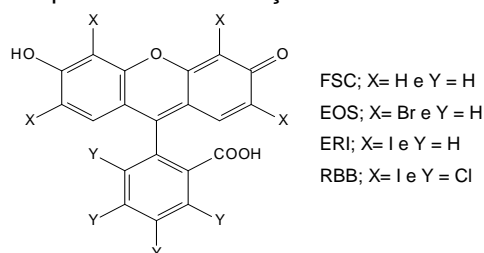


Figura 1. Fluoresceína e derivados.

Porém a alta absorção de luz pode induzir a reações paralelas não desejadas de fotobranqueamento, nas quais as moléculas de fotossensibilizadores (FS) são degradadas pela ação da luz, o que pode limitar suas aplicações. Assim avaliaram-se propriedades foto-físicas dos xantenos em meio aquoso frente à luz LED, sistemas de baixa intensidade luminosa, através de parâmetros cinéticos e rendimentos quânticos da foto-degradação.

Resultados e Discussão

Monitorou-se o fotobranqueamento dos FS através de alterações nas bandas de absorção dos FS na região de 500 nm, sob iluminação constante de LED de λ_{max} com emissão na região de 500 nm. As soluções tamponadas a pH 7,25 e força iônica 0,1 mol.L⁻¹ foram acompanhadas cineticamente por 800 min, a 24°C. As concentrações dos corantes avaliadas foram: 1,0; 2,0 e 5,0 x 10⁻⁶ mol.L⁻¹ em soluções aeradas e desaeradas.

Os sistemas LED, apesar de apresentarem baixa potência luminosa, possibilitaram a ocorrência do fotobranqueamento. Nas soluções desaeradas, esse processo tende a ser mais rápido que em soluções aeradas, sugerindo mecanismos de fotodegradação específicos para cada situação.

Os rendimentos quânticos de fotobranqueamento (Φ_{PB}) foram calculados através da equação, modificada de Hadjur *et al*¹ para sistemas policromáticos:

$$\Phi_{PB} = \frac{(Abs_0 - Abs) V}{\epsilon \cdot b \cdot N_{fótons}} \quad \text{Eq. 1}$$

onde Abs₀ e Abs são as absorvâncias iniciais e finais, respectivamente; V, o volume da amostra; ϵ , o coeficiente de absorvidade molar; b, o caminho óptico e N_{fótons} mol de fótons absorvidos.

Nas soluções aeradas, as cinéticas seguem um perfil de primeira ordem e as constantes de velocidade k são dependentes da [FS]. A equação adaptada de Borissevitch *et al*² ajusta-se aos dados experimentais:

$$k = k_0 - k_q [FS] \quad \text{Eq.2}$$

Onde k₀ refere-se a k em diluição infinita; [FS], a concentração do FS e k_q, a constante cinética de auto-supressão inerente ao FS. Os valores de Φ_{PB} , k₀ e k_q, estão mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Comparação de Φ_{PB} e k_q em soluções aeradas.

	Φ_{PB}	k ₀ 10 ⁻³ min ⁻¹	k _q 10 ⁻³ L. mol ⁻¹ .min ⁻¹
FSC	0,021	7,9	13,1
EOS	0,028	6,7	307,7
RBB	0,021	7,5	792,3
ERI	0,076	20,6	2384,6

A constante de velocidade k diminui com o aumento da concentração do corante (supressor), demonstrando a auto-supressão do estado excitado. Os Φ_{PB} indicam que a ERI apresenta maior tendência em se fotobranquear. Os valores de k_q indicam que os FS que sofrem as maiores taxas de auto-supressão são a RBB e a ERI. Isso ocorre porque são os FS que apresentam iodo na sua estrutura.

Conclusões

A ERI apresenta o maior Φ_{PB} . A ERI e a RBB apresentaram as maiores constantes cinéticas de auto-supressão.

Agradecimentos

Fundação Araucária, CNPq & Rede Capes/Nanobiotech.

¹ Hadjur, C., Lange, N., Rebstein, J., Monnier, P., van den Bergh, H., Wagnières, G. - J. of Photochem. Photobiol. B. 1998, 45, 170-178

² Borissevitch, I. E.; Daghashtanli, N. A.; Degterev, I. A. - J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 2003, 159 213-217.