

DOSIMETRIA DE LUZ EFETIVAMENTE ABSORVIDA (D_{abs}) PELO AZUL DE METILENO EM PROCESSOS DE FOTOSSENSIBILIZAÇÃO UTILIZANDO FONTES DE LUZ POLICROMÁTICAS

Bruno R. Rabello^{a,b,*} e Wilker Caetano^b

^aInstituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Catarinense, 89703-720 Concórdia – SC, Brasil

^bDepartamento de Química, Universidade Estadual de Maringá, 87020-900 Maringá – PR, Brasil

Recebido em 02/12/2017; aceito em 07/05/2018; publicado na web em 30/05/2018

LIGHT DOSIMETRY EFFECTIVELY ABSORBED (D_{abs}) BY METHYLENE BLUE IN PHOTOSENSITIZATION PROCESSES EMPLOYING POLYCHROMATIC LIGHT SOURCES. This work presents an equation concerning effective light doses (D_{abs} ; J cm^{-2}) absorbed by photosensitizer molecules that are involved directly in photochemical and photodynamic processes. These molecules are photostimulated by different polychromatic LED sources with distinct photonic properties. The inherent photosensitizer photobleaching process, source irradiation emission spectrum (wavelength range), light source power, irradiation time, and LED-methylene blue spectral overlap degree were the relevant parameters considered for D_{abs} . This was performed with an experimental system comprised of methylene blue and its photosensitization ability on substrate DFBF (1,3-diphenylisobenzofuran) photodegradation, starting from different polychromatic LED sources. We demonstrated that such factors significantly affect photosensitizer light absorption, thus influencing the efficiency of a specific photochemical process. This occurs due to the selection of non-optimal experimental conditions associated with less precision from photonic source measurements, and therefore, less control on the actual D_{abs} . Such insights are interestingly absent in various studies with regards to a plethora of systems.

Keywords: polychromatic light sources; LED; effective absorbed light dose (D_{abs}); methylene blue; photosensitization.

INTRODUÇÃO

As reações fotoquímicas estão inseridas em uma grande gama de aplicações em diferentes ramos da ciência, como por exemplo: reações de fotopolimerização,¹ degradação fotocatalítica de poluentes em meio aquoso,²⁻⁵ síntese de moléculas envolvendo etapas com reações fotoquímicas,⁶⁻⁹ entre outras. No caso específico de aplicações na área da saúde, tem-se observado resultados promissores empregando-se terapias que envolvem processos de absorção de luz, como por exemplo, fotopolimerização odontológica em restauração dentária, fotoesterilização, em processos de regeneração celular fotoinduzida em processos de cicatrização tecidual utilizando inicialmente luz LASER de baixa potência (do inglês Low Level Laser Therapy - LLLT), ou modalidades clínicas recentemente investigadas e exploradas envolvendo, por exemplo, a Terapia Fotodinâmica (TFD) e a Inativação Fotodinâmica de Microrganismos (IFMO).^{9,10} Estas últimas atuam através da fotoexcitação de um composto fotosensibilizador (FS) localizado no tecido afetado (tumor ou infecção) que promove a fotodestruição de células/tecidos tumorais (TFD) ou microrganismos como bactérias, vírus, fungos e protozoários (IFMO), através espécies citotóxicas que danificam substratos biológicos de interesse, como o oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) e espécies radicalares ($\text{O}_2^{\cdot-}$ e OH^{\cdot}).^{9,20} Por exemplo, estudos mostraram resultados importantes na alteração de prognósticos de amputação de membros inferiores de pacientes diabéticos acometidos com infecção, utilizando derivados fenotiazínicos como o azul de metileno (AM) e fontes de irradiação a base de diodos emissores de luz (light emitting diode – LED).²⁰ O AM é um composto fotosensibilizador amplamente empregado em TFD e IFMO, sendo bastante conhecido por sua capacidade de produção de $^1\text{O}_2$ e outras espécies reativas na presença de luz, como AM^* e $\text{O}_2^{\cdot-}$, que apresentam alto potencial citotóxico.^{20,24}

Quanto a sistemas de iluminação empregados em fotorreações ou fotoprocessos em geral, tem-se observado o emprego crescente de

LEDs em substituição às fontes de luz tradicionais, como por exemplo, LASERs (fontes monocromáticas bastante empregadas previamente em TFD) e lâmpadas de halogênio ou de vapor de mercúrio (fontes policromáticas empregadas em diversas fotorreações).^{1-3,7,15,16,20,25-27} Neste caso, o crescente emprego de LEDs tem-se mostrado bastante viável devido ao avanço tecnológico e disponibilidade de sistemas com diodos montados sobre superfície (do inglês: “Surface Mounted Diodes” – SMD LEDs) com relativo baixo custo viabilizando a obtenção de fontes com diferentes potências e regiões espectrais de irradiação, favorecendo adaptações a sistemas que possuam elevado grau de sobreposição espectral LED/FS sem a necessidade do uso de filtros para eliminação de radiações indesejadas.^{18,25,28,29}

Em relação ao estudo de processos fotoquímicos, os experimentos realizados inicialmente em escala laboratorial são essenciais para produzir informações relevantes que contribuam com a otimização do processo em questão em termos de irradiação do sistema, considerando a potência da fonte, o tempo de exposição à irradiação luminosa e a região espectral de irradiação.²⁸⁻³⁰ Neste sentido, é relevante considerar os efeitos específicos causados após a absorção de luz efetiva pela amostra em função de diferentes variáveis envolvendo as propriedades fotônicas, tanto da fonte emissora quanto do sistema em questão, uma vez que somente os fótons que foram absorvidos pelo FS podem induzir processos fotoquímicos/fotofísicos desejáveis (lei de Grotthus-Draper).^{29,30}

Apesar da importância da avaliação de luz efetivamente absorvida nos estudos envolvendo processos fotoquímicos, muitos trabalhos na literatura não consideram este aspecto, nos quais diversos tipos de fontes de luz com diferentes potências e perfis espectrais são empregados de forma qualitativa, por exemplo, considerando apenas a potência absoluta de emissão da fonte de irradiação associada a um possível recobrimento espectral entre FS e fonte de luz.^{1,2,4,6,8,9,12-18,25} Adicionalmente, destaca-se o processo de fotobranqueamento sofrido por FSs durante a fotorreação, que é um efeito bastante negligenciado na literatura e que pode alterar significativamente a absorção de luz pelo FS em função do tempo de irradiação.^{28,29,31}

*e-mail: rabello_bruno@hotmail.com

Estudos realizados sem um controle quantitativo sobre a luz absorvida são verificados principalmente quando se empregam fontes de luz policromáticas, os quais exigem um formalismo matemático específico e mais complexo em relação a sistemas que empregam fontes monocromáticas, como LASERs.^{28,29} Contrapondo este cenário, a literatura apresenta ampla discussão e diversas equações para determinação de luz absorvida pelo FS em solução, incluindo equações destinadas a sistemas que empregam fontes policromáticas,^{22,26,28,29,32-34} utilizadas para determinação de diversas propriedades fotofísicas, como: rendimento quântico de fluorescência (Φ_f),^{35,36} rendimento quântico de fotobranqueamento (Φ_{FB}),³¹ rendimento quântico de geração de oxigênio singlete 1O_2 ($\Phi_{\Delta}^1O_2$) ou de outras espécies reativas de oxigênio.^{3,28,29,31}

Em trabalhos previamente publicados,^{28,29} foi apresentada uma equação para determinação de número de fótons absorvidos por FSs em solução (N_{abs}), visando o aprimoramento de metodologias químicas relacionadas à determinação de valores de $\Phi_{\Delta}^1O_2$ para diferentes FSs, empregando uma única fonte de irradiação de acordo com a classe de FS.^{28,29} Por sua vez, neste trabalho é apresentada uma equação mais apropriada referente à dose de luz efetivamente absorvida (Dabs; [$J\ cm^{-2}$]) por uma molécula fotossensibilizadora, termo bastante empregado em estudos de sistemas biológicos,¹²⁻¹⁶ no sentido de fornecer valores reais de dose de luz absorvida para avaliações relativas de fotoatividade de compostos FSs envolvidos diretamente em processos fotoquímicos ou fotodinâmicos, sob influência de fotoestimulação proporcionada por diferentes fontes de LED policromáticas com distintas propriedades fotônicas, sem a necessidade de padrões específicos.

A equação D_{abs} proposta considera os fatores: potência da fonte de luz, tempo de exposição do FS ao fluxo de fótons, espectro de emissão (região de comprimento de onda) de irradiação da fonte, grau de recobrimento espectral FS/fonte de luz, e principalmente, o processo inerente de fotodegradação ou fotobranqueamento do FS, desta forma levando em conta os principais parâmetros referentes à dependência da absorção de luz pela molécula de interesse.

Neste trabalho, a equação D_{abs} proposta foi empregada no estudo da fotoatividade do AM para avaliar seu potencial de geração de 1O_2 sob irradiação com diferentes fontes de luz a base de LEDs, com diferentes potências e comprimentos de onda de irradiação. Sua fotoatividade foi correlacionada com seus respectivos valores de D_{abs} para cada sistema fotorreacional, no sentido de indicar qual das fontes LED empregadas é mais eficiente para produção de 1O_2 , considerando todas as variáveis mencionadas. O AM foi estudado em meio etanólico e em concentração relativamente baixa ($7.2 \times 10^{-6}\ mol\ L^{-1}$), condições em que se encontra somente a espécie monomérica do FS

e seu mecanismo de fotoatividade é somente por tipo II (geração de 1O_2).²³ A geração de 1O_2 foi monitorada indiretamente por espectrofotometria de absorção eletrônica através do consumo do substrato antioxidante 1,3-difenilisobenzofurano (DFBF), um supressor químico para 1O_2 .^{32,37,38}

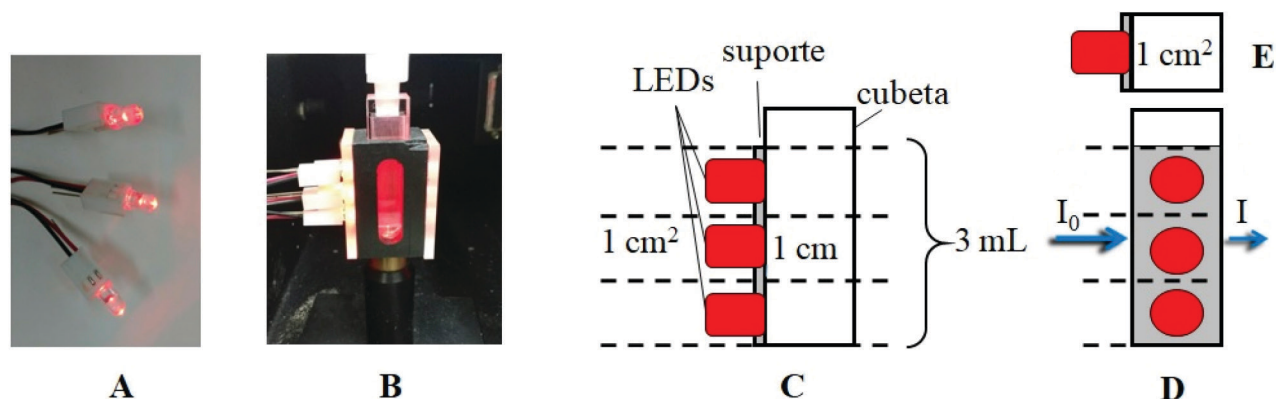
MATERIAIS E MÉTODOS

O fotossensibilizador azul de metileno/AM foi adquirido da B'Herzog e o substrato antioxidante 1,3-difenilisobenzofurano/DFBF foi adquirido da Sigma-Aldrich; etanol de grau analítico adquirido da Synth foi utilizado como solvente. Para irradiação luminosa do sistema (Esquema 1) foram utilizados quatro diferentes conjuntos de LEDs com propriedades fotônicas distintas, adquiridos da Cromatek: LED azul ($84\ mW\ cm^{-2}$; λ_{max} 473 nm), LED verde ($30\ mW\ cm^{-2}$; λ_{max} 519 nm), LED laranja ($31\ mW\ cm^{-2}$; λ_{max} 590nm) e LED vermelho ($8\ mW\ cm^{-2}$; λ_{max} 642nm).

A reação foi conduzida com 3.00 mL de amostra contendo azul de metileno/AM ($7.2 \times 10^{-6}\ mol\ L^{-1}$) e 1,3-difenilisobenzofurano/DFBF ($2.5 \times 10^{-5}\ mol\ L^{-1}$) em cubeta de quartzo e irradiada por conjuntos de 3 LEDs (modelo 5 mm) adaptados nas laterais da cubeta e perpendicular à direção do feixe de um espectrofotômetro de absorção eletrônica UV-Vis (Varian, modelo Cary 50), conforme apresentado no Esquema 1. Os parâmetros dos LEDs (espectro de emissão e irradiância espectral; [$W\ cm^{-2}\ nm^{-1}$]) foram obtidos por um radiômetro modelo USB 2000 (Ocean Optics). Os processos fotorreacionais foram realizados diretamente no porta-amostras do espectrofotômetro mantendo a irradiação constante na amostra por cada sistema de LEDs, sem a observação de interferência pela luz emitida pelos LEDs no monitoramento dos espectros de absorção eletrônica do AM e DFBF no sistema devido ao equipamento utilizar o modo de radiação em fase.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os espectros de absorção eletrônica para o AM ($7.2 \times 10^{-6}\ mol\ L^{-1}$) e DFBF ($2.5 \times 10^{-5}\ mol\ L^{-1}$), sobrepostos aos espectros de irradiância espectral (I_0 ; [$W\ cm^{-2}\ nm^{-1}$]) dos diferentes LEDs empregados no estudo, evidenciando as diferenças em suas propriedades fotônicas (espectro de emissão e irradiância). O sistema estudado é bastante conveniente devido à ausência de sobreposição do espectro de absorção eletrônica do substrato DFBF ao do fotossensibilizador AM, possibilitando o monitoramento do consumo do DFBF (λ_{max} 411 nm) sem interferências causadas por compartilhamento de fótons entre FS e substrato, o que também poderia influenciar no



Esquema 1. (A) Arranjo de LEDs; (B) Arranjo experimental (espectrofotômetro): cubeta adaptada com arranjo do sistema de irradiação a base de LEDs (A); (C) Representação esquemática de (B): vista frontal; (D) Representação esquemática de (B): vista lateral: arranjo de LEDs perpendicular ao feixe incidente (I_0) do espectrofotômetro; (E) Representação esquemática de (B): vista superior

processo de fotoexcitação do AM. Outro fator importante é que o DFBF praticamente não apresenta sobreposição de seu espectro de absorção eletrônica nas regiões espectrais de irradiação dos LEDs, ressaltando que a sobreposição espectral não significativa DFBF/LED azul (<1% de absorção de fótons do LED pelo DFBF) não induziu sua fotodegradação direta na ausência de AM (resultados não mostrados). Os espectros de emissão dos LEDs vermelho ($\lambda_{\text{máx}}$ 642 nm) e laranja ($\lambda_{\text{máx}}$ 590 nm) apresentam um maior grau de sobreposição espectral com o espectro de absorção eletrônica do AM (regiões de máxima absorção eletrônica), já os LEDs verde ($\lambda_{\text{máx}}$ 519 nm) e azul ($\lambda_{\text{máx}}$ 473 nm) irradiam em regiões de baixa sobreposição espectral com o espectro absorção eletrônica do AM, a princípio gerando um baixo percentual de luz absorvida em comparação aos LEDs vermelho e laranja. Contudo, observações qualitativas referentes à potência ou ao recobrimento espectral LED/AM não indicam qual sistema de LEDs empregado neste caso promove maior dose de luz efetivamente absorvida pelo AM, sendo necessário determinar sua dose de luz efetivamente absorvida durante o processo (D_{abs} ; [J cm⁻²]), por exemplo.

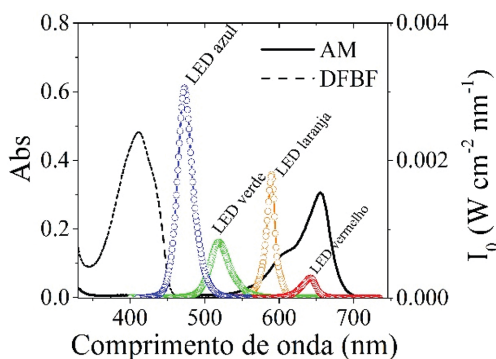


Figura 1. Espectros de absorção eletrônica para o AM (7.2×10^{-6} mol L⁻¹) e DFBF (2.5×10^{-5} mol L⁻¹) em etanol a 25 °C, sobrepostos aos espectros de irradiância absoluta (I_0 ; [W cm⁻² nm⁻¹]) dos diferentes LEDs: LED azul (84 mW cm⁻²; $\lambda_{\text{máx}}$ 473 nm), LED verde (30 mW cm⁻²; $\lambda_{\text{máx}}$ 519 nm), LED laranja (31 mW cm⁻²; $\lambda_{\text{máx}}$ 590 nm) e LED vermelho (8 mW cm⁻²; $\lambda_{\text{máx}}$ 642 nm)

Inicialmente, a equação (1) foi utilizada para determinação dos valores de irradiância emitida (I_{em} ; [W cm⁻²]) para cada conjunto de LEDs, fornecendo seu respectivo valor de área espectral:^{3,28}

$$I_{\text{em}} = \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} I_0(\lambda) d\lambda \quad (1)$$

em que λ_i e λ_f são respectivamente os comprimentos de onda inicial e final do espectro de emissão do LED (nm), e I_0 é a irradiância espectral do LED (W cm⁻² nm⁻¹).

Através dos espectros de absorção eletrônica (Abs), a quantidade de luz absorvida pelo FS em solução é determinada através de sua fração de luz absorvida (X_{abs} ; equação (2)):^{28,34,39}

$$X_{\text{abs}} = 1 - 10^{-\text{Abs}} \quad (2)$$

Por sua vez, a irradiância absorvida pelo FS (I_{abs} ; [W cm⁻²]) é dada pelo produto da sobreposição espectral entre I_{em} (equação (1)) e X_{abs} (equação (2)) para cada comprimento de onda, fornecendo a equação (3):^{3,28}

$$I_{\text{abs}} = \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} I_0(\lambda) X_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda \quad (3)$$

em que λ_i e λ_f são respectivamente os comprimentos de onda inicial e final do espectro onde ocorre sobreposição espectral LED/FS.

Como exemplo, a Figura 2 apresenta espectros referentes aos fatores X_{abs} , I_{em} e I_{abs} para um sistema contendo AM (7.2×10^{-6} mol L⁻¹)

em solução etanólica sob irradiação com o LED vermelho, mostrando os espectros de I_{em} do LED (8 mW cm⁻²) e I_{abs} pelo AM (3.1 mW cm⁻²).

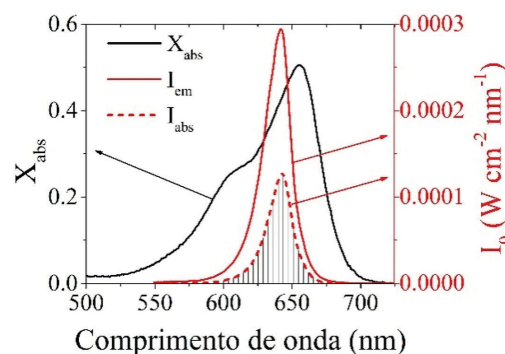


Figura 2. Espectro de X_{abs} para o AM (7.2×10^{-6} mol L⁻¹) em etanol sobreposto aos espectros de irradiância espectral emitida pelo LED ($I_{\text{em}} = 8$ mW cm⁻²) e absorvida pelo AM ($I_{\text{abs}} = 3.1$ mW cm⁻²)

De posse dos valores de I_{abs} para um sistema, os valores de dose de luz absorvida (D_{abs} ; [W s cm⁻² ou J cm⁻²]) para FSs fotoestáveis podem ser determinados através da equação (4):³²

$$D_{\text{abs}} = t \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} I_0(\lambda) X_{\text{abs}}(\lambda) d\lambda \quad (4)$$

em que λ_i e λ_f são respectivamente os comprimentos de onda inicial e final do espectro onde ocorre sobreposição espectral LED/FS, e t é o tempo de irradiação da amostra.

A equação (4) é coerente apenas para sistemas fotoestáveis, nos quais não há fotodegradação significativa do FS durante a irradiação da amostra. Contudo, é comum verificar efeitos fotodegradativos de FSs de diferentes classes, podendo resultar numa considerável redução da taxa efetiva de fótons absorvidos, que é dependente da potência da fonte, recobrimento espectral LED/FS, tempo de irradiação e fotobranqueamento do FS.^{9,28,29} Desta forma, é importante considerar a variação da taxa de fótons efetivamente absorvidos durante o processo, que pode ser corrigido através da substituição do termo t pelo termo $e^{-k_p t}$ integrado em função do tempo, conforme mostra a equação (5):^{28,29,31}

$$D_{\text{abs}} = \int_0^t \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} I_0(\lambda) X_{\text{abs}}(\lambda) e^{-k_p t'} d\lambda dt' \quad (5)$$

Em que k_p é a constante cinética de primeira ordem referente ao fotobranqueamento do FS.^{28,29} A integral em t' corrige o fotobranqueamento considerando a variação da fração de moléculas fotodegradadas em função do tempo.

A equação (5) é coerente para sistemas na ausência e na presença de fotobranqueamento, uma vez que não ocorrendo o fotobranqueamento o valor de k_p tende a 0, logo o termo $e^{-k_p t'}$ se iguala a 1 tornando a equação (5) equivalente à equação (4).

O comportamento temporal dos espectros de absorção eletrônica para esta fotoreação foi exemplificado com o sistema empregando o LED vermelho (Figura 3-A), em que o consumo do substrato DFBF ocorreu durante a fotoexcitação do AM, mostrando um consumo do DFBF relativamente rápido (~20 min) em relação ao processo concomitante de fotodegradação do AM. A Figura 3-B apresenta o perfil de degradação do DFBF para obtenção de seu respectivo valor de constante cinética de fotoreação ($k_D = 0.63$ min⁻¹) ajustado por equação exponencial de primeira ordem,²⁹ sendo consumido majoritariamente pelo ¹O₂ formado durante a irradiação da amostra.²⁴ A Figura 3-C apresenta os perfis cinéticos de consumo para o DFBF empregando os quatro diferentes conjuntos de LEDs, nos quais as velocidades de consumo estão relacionadas majoritariamente à taxa de

produção de 1O_2 em solução, que por sua vez depende da quantidade efetiva de fótons absorvidos pelo AM.

A Tabela 1 apresenta os valores de I_{em} , I_{abs} , D_{abs} , k_p e k_D empregando os diferentes LEDs para irradiação das amostras. A ordem apresentada pelos valores de I_{em} (LED vermelho < LED laranja \approx LED verde < LED azul), que está relacionada exclusivamente à potência de luz emitida por cada LED, a qual se mostrou diferente da ordem apresentada pelos valores estimados experimentalmente de D_{abs} (LED verde \approx LED azul < LED vermelho < LED laranja), evidenciando que, além da potência de emissão da fonte de luz, devem ser considerados outros fatores como a sobreposição espectral LED/AM, o tempo de irradiação, além de eventuais processos de fotobranqueamento do FS.

Por exemplo, para o intervalo de tempo calculado de 60 s, o resultado calculado de D_{abs} para o LED vermelho, de menor valor de I_{em} (8 mW cm^{-2}), foi superior ao observado pelo LED azul, que apresentou o maior valor de I_{em} (84 mW cm^{-2}). Por sua vez, o LED laranja de valor intermediário de I_{em} (31 mW cm^{-2} , similar ao LED verde), apresentou o maior valor de D_{abs} devido a sua considerável potência de emissão e elevado grau de recobrimento espectral AM/LED laranja, embora apresentasse o dobro do grau de fotobranqueamento comparado aos outros LEDs. Neste caso o LED verde, com metade do grau de fotobranqueamento em relação ao LED laranja e similar aos outros, apresentou o menor valor de D_{abs} . Adicionalmente, a Figura 4 mostra que, neste estudo apresentado, os valores de k_D seguiram a mesma ordem dos valores de D_{abs} (LED verde \approx LED azul < LED vermelho < LED laranja), indicando que a taxa de geração de 1O_2 foi mais elevada para os sistemas que apresentaram maior dose de luz efetivamente absorvida pelo AM durante um mesmo intervalo de tempo, sendo que os valores de D_{abs} refletem a relevância dos fatores experimentais considerados na equação 5 para a eficiência máxima do fotoprocesso.

Simultaneamente ao consumo do substrato, foram observados processos fotodegradativos do AM durante a irradiação das amostras, e seus respectivos valores de k_p (Tabela 1) foram extraídos de ajustes das curvas de fotobranqueamento através de equação cinética de primeira ordem (dados não apresentados). Os valores de k_p foram utilizados para correção dos resultados de D_{abs} através do termo $e^{-k_p t}$ (equação (5)). Durante o intervalo de 60 s de irradiação, observaram-se taxas de fotobranqueamento para o AM de aproximadamente 3% para o LED azul, 2% para o LED verde, 5% para o LED laranja e 3% para o LED vermelho, chegando até 28% de fotobranqueamento após 20 min de irradiação com o LED laranja, por exemplo. Neste caso, as taxas de fotobranqueamento (k_p) mostraram-se dependentes da quantidade de luz absorvida pelo AM (D_{abs}), sendo que os valores de k_p foram mais elevados para os sistemas que apresentaram os maiores valores de D_{abs} . Por exemplo, o sistema irradiado pelo LED laranja, que apresenta o maior valor de D_{abs} (0.32 J cm^{-2}), possui o valor de k_p (0.017 min^{-1}) mais elevado dentre os sistemas avaliados. Apesar das variações entre as taxas de fotobranqueamento empregando os diferentes LEDs,

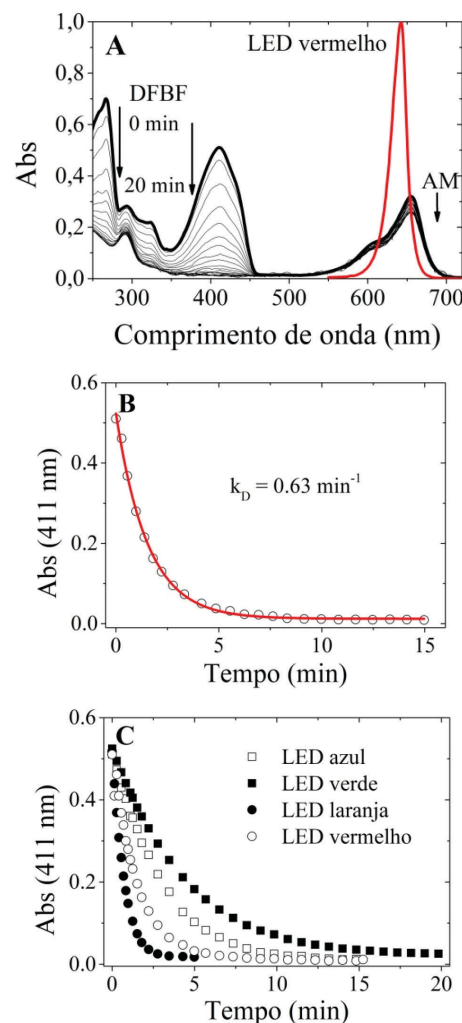


Figura 3. (A) Comportamento espectral para a fotoreação contendo AM ($7.2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) e DFBF ($2.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em etanol a 25°C , associado ao espectro normalizado do LED vermelho (8 mW cm^{-2} ; $\lambda_{\text{máx}}$ 642 nm) utilizado para irradiação da amostra durante 20 min (a linha mais grossa representa o espectro inicial); (B) Respetivo ajuste do perfil cinético de degradação de primeira ordem do DFBF em seu $\lambda_{\text{máx}}$ 411 nm para obtenção de k_D (0.63 min^{-1}); (C) Perfil cinético de consumo (fotodegradação) do DFBF empregando os diferentes conjuntos de LEDs

este efeito foi pouco significativo sobre os resultados de D_{abs} , uma vez que o tempo calculado foi relativamente baixo (60 s) já que as velocidades do consumo do DFBF foram bastante elevadas em relação às velocidades de fotobranqueamento do AM (valores de k_D em torno de 30-80 vezes maiores que k_p). Contudo, muitos sistemas apresentados na literatura mostram velocidades significativas de processos fotodegradativos de FSs que ocorrem concomitantes

Tabela 1. Valores de I_{em} dos diferentes LEDs; I_{abs} e D_{abs} pelo AM, e os respectivos valores de k_p e k_D estimados para amostras contendo AM ($7.2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) e DFBF ($2.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), irradiados pelos diferentes LEDs, em etanol a 25°C .

LED ($\lambda_{\text{máx}}$)	k_p (min^{-1})	k_D (min^{-1})	I_{em} ($10^{-3} \text{ W cm}^{-2}$)	I_{abs} ($10^{-3} \text{ W cm}^{-2}$)	D_{abs}^* (J cm^{-2})
Azul (473 nm)	0.009	0.32	84	1.2	0.07
Verde (519 nm)	0.008	0.23	30	0.8	0.05
Laranja (590 nm)	0.017	1.40	31	5.3	0.32
Vermelho (642 nm)	0.011	0.63	8	3.1	0.19

*equação (5); tempo usado para os cálculos (t) = 60 s

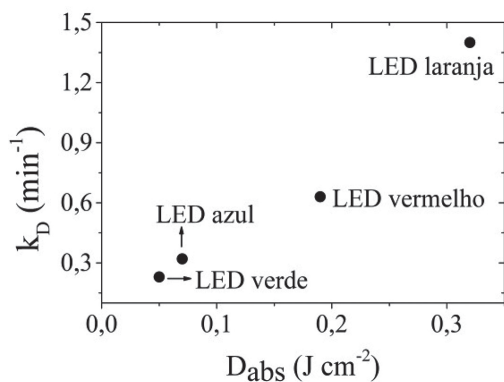


Figura 4. Gráfico de k_D vs D_{abs} utilizando os diferentes LEDs

ao consumo de sensores substratos, em que se utilizam diferentes tipos de substratos e FSs de diferentes classes (com velocidades de fotobranqueamento e propriedades espectroscópicas distintas), sendo necessário corrigir estes efeitos para maior aproximação aos valores reais de luz efetivamente absorvida pela amostra.^{9,28,29}

CONCLUSÃO

O presente estudo propõe uma equação apropriada referente à dose efetiva de luz absorvida (D_{abs}) por uma molécula fotossensibilizadora envolvida diretamente em processos fotoquímicos e fotodinâmicos, sob influência de irradiação luminosa proporcionada por diferentes fontes policromáticas (LEDs) com propriedades fotônicas distintas. Neste estudo, a dependência de fatores experimentais presentes no sistema fotodinâmico compreendendo o FS azul de metileno, através de sua capacidade de fotossensibilização do substrato DFBF por oxigênio singlete sobre ação da luz, foi analisada calculando-se D_{abs} pelas diferentes fontes. Para o intervalo de tempo calculado de 60 s, o valor de D_{abs} para o LED vermelho, de menor valor de irradiância ($I_{em} = 8\ mW\ cm^{-2}$), foi superior ao observado pelo LED azul, que apresentou o maior valor de I_{em} ($84\ mW\ cm^{-2}$). Por sua vez o LED laranja de valor intermediário de I_{em} ($31\ mW\ cm^{-2}$, e similar ao LED verde), apresentou o maior valor de D_{abs} devido a sua considerável potência de emissão e elevado grau de recobrimento espectral AM/LED laranja, embora apresentasse o dobro do grau de fotobranqueamento comparado aos outros LEDs. Neste caso o LED verde, com metade do grau de fotobranqueamento em relação ao LED laranja e similar aos demais, apresentou o menor valor de D_{abs} . Assim a ordem LED verde \approx LED azul < LED vermelho < LED laranja evidenciada pelos valores de D_{abs} reflete a relevância dos fatores experimentais considerados na equação 5 para a eficiência máxima do fotoprocesso, fornecendo assim maior aproximação dos valores reais de D_{abs} e indicando a fonte LED mais eficiente.

Demonstramos através deste estudo que os fatores considerados na equação 5 influenciam na eficiência de processos fotoquímicos, podendo reduzir esta eficiência por meio da escolha de condições experimentais menos apropriadas associadas à menor precisão inferida de medições de fontes fotônicas, o que interessantemente tem sido verificado em estudos em diferentes ramos. Portanto, o fator de dose efetivamente absorvida (D_{abs}) aqui proposto visa fornecer uma avaliação quantitativa da dose real de luz absorvida pelos sistemas fotoquímicos/fotodinâmicos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, Fundação Araucária e SETI/UGF – Paraná pelo suporte e apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Xiao, P.; Dumur, F.; Graff, B.; Zhang, J.; Morlet-Savary, F.; Gigmes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevee, J.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 567.
- Agboola, B.; Ozoenema, K. I.; Nyokong, T.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *248*, 84.
- Goldstein, S.; Aschengrau, D.; Diamant, Y.; Rabani, J.; *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 7486.
- Kluson, P.; Drobek, M.; Kalaji, A.; Zarubova, S.; Krysa, J.; Rakusan, J.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2008**, *199*, 267.
- Weller, C.; Horn, S.; Herrmann, H.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2013**, *255*, 41.
- Kim, S. W.; Park, J. H.; Yang, S. D.; Hur, M. G.; Choi, C. W.; Yu, K. H.; *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, *29*, 2023.
- Hager, B.; Strauss, W. S. L.; Falk, H.; *Photochem. Photobiol.* **2009**, *85*, 1206.
- Lin-Fang, H.; Zeng-Hui, W.; Shi-Lin, C.; *Chin. J. Nat. Med.* **2014**, *12*, 81.
- Gonçalves, R. S.; Rabello, B. R.; Cesar, G. B.; Pereira, P. C. S.; Ribeiro, M. A. S.; Meurer, E. C.; Hioka, N.; Nakamura, C. V.; Bruschi, M. L. Caetano, W.; *Org. Process Res. Dev.* **2017**, *21*, 2025.
- Bressler, N. M.; *Arch. Ophthalmol.* **2001**, *119*, 198.
- Reis, V. V.; Nonose, D. S. S. L.; Oyama, J.; Lallucci, M. P. P. S.; Demarchi, I. G.; Aristides, S. M. A.; Teixeira, J. J. V.; Silveira, T. G. V.; Lonardoni, M. V. C.; *Photodiagn. Photodyn. Ther.* **2018**, *21*, 294.
- Cizekova, L.; Grolmusova, A.; Ipothova, Z.; Barbierikova, Z.; Brezova, V.; Hunakova, L.; Imrich, J.; Janovec, L.; Dovinova, I.; Paulikova, H.; *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *22*, 4684.
- Agrawal, N.; Ray, R. S.; Farooq, M.; Pant, A. B.; Hans, R. K.; *Photochem. Photobiol.* **2007**, *83*, 1226.
- Li, W. T.; Tsao, H. W.; Chen, Y. Y.; Cheng, S. W.; Hsu, Y. C.; *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 1341.
- Fotinos, N.; Convert, M.; Piffaretti, J. C.; Gurny, R.; Lange, N.; *Antimicrob. Agents Chemother.* **2008**, *52*, 1366.
- Kussovski, V.; Mantareva, V.; Angelov, I.; Orozova, P.; Wohrle, D.; Schnurpfeil, G.; Borisova, E.; Avramov, L.; *FEMS Microbiol. Lett.* **2009**, *294*, 133.
- Zhao, Y.; Xia, Q.; Yin, J. J.; Lin, G.; Fu, P. P.; *Toxicol. Lett.* **2011**, *205*, 302.
- Xu, H.; Liu, C.; Mei, J.; Yao, C.; Wang, S.; Wang, J.; Li, Z.; Zhang, Z.; *Int. J. Nanomed.* **2012**, *7*, 5029.
- Simplicio, F. I.; Maionchi, F.; Hioka, N.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 801.
- Tardivo, J. P.; Adami, F.; Correa, J. A.; Pinhal, M. A. S.; Baptista, M. S.; *Photodiagn. Photodyn. Ther.* **2014**, *11*, 342.
- Kasimova, K. R.; Sadasivam, M.; Landi, G.; Sarna, T.; Hamblin, M. R.; *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, *13*, 1541.
- Macdonald, I. J.; Dougherty, T. J.; *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2001**, *5*, 105.
- Junqueira, H. C.; Severino, D.; Dias, L. G.; Gugliotti, M. S.; Baptista, M. S.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2320.
- Severino, D.; Junqueira, H. C.; Gugliotti, M.; Gabrielli, D. S.; Baptista, M. S.; *Photochem. Photobiol.* **2003**, *77*, 459.
- Poutaraud, A.; Gregorio, F.; Tin, V. C. F.; Girardin, P.; *Planta. Med.* **2001**, *67*, 254.
- Ricatto, L. G. O.; Conrado, L. A. L.; Turssi, C. P.; França, F. M. G.; Basting, R. T.; Amaral, F. L. B.; *Eur. J. Dent.* **2014**, *28*, 509.
- Montanha, M. C.; Silva, L. L.; Pangoni, F. B. B.; Cesar, G. B.; Gonçalves, R. S.; Caetano, W.; Hioka, N.; Tominaga, T. T.; Consolaro, M. E. L.; Diniz, A.; Kimura, E.; *J. Photochem. Photobiol., B* **2017**, *170*, 247.
- Rabello, B. R.; Gerola, A. P.; Pellosi, D. S.; Tessaro, A. L.; Aparicio, J. L.; Caetano, W.; Hioka, N.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2012**, *238*, 53.

29. Gerola, A. P.; Semensato, J.; Pellosi, D. S.; Batistela, V. R.; Rabello, B. R.; Hioka, N.; Caetano, W.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2012**, *232*, 14.
30. Bolton, J.; Mayor-Smith, I.; Linden, K. G.; *Photochem. Photobiol.* **2015**, *91*, 1252.
31. Hadjur, C.; Lange, N.; Rebstein, J.; Monnier, P.; Bergh, H.; Wagnières, G.; *J. Photochem. Photobiol., B* **1998**, *45*, 170.
32. Dougherty, T. J.; Gomer, C. J.; Weishaupt, K. R.; *Cancer Res.* **1976**, *36*, 2330.
33. Gandin, E.; Lion, Y.; *J. Photochem.* **1982**, *20*, 77.
34. Bonacin, J. A.; Engelmann, F. M.; Severino, D.; Toma, H. E.; Baptista, M. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, *20*, 31.
35. Vilsinski, B. H.; Gerola, A. P.; Enumo, J. A.; Campanholi, K. S. S.; Pereira, P. C. S.; Braga, G.; Hioka, N.; Kimura, E.; Tessaro, A. L.; Caetano, W.; *Photochem. Photobiol.* **2015**, *91*, 518
36. Pereira, P. C. S.; Costa, P. F. A.; Pellosi, D. S.; Calori, I. R.; Vilsinski, B. H.; Estevão, B. M.; Hioka, N.; Caetano, W.; *J. Mol. Liq.* **2017**, *230*, 674.
37. Gandin, E.; Lion, Y.; Vorst, A. V.; *Photochem. Photobiol.* **1983**, *37*, 271.
38. Redmond, R. W.; Gamlin, J. N.; *Photochem. Photobiol.* **1999**, *71*, 391.
39. Krishna, C. M.; Uppuluri S.; Riesz, P.; Zigler, J. S.; Balasubramanian, D.; *Photochem. Photobiol.* **1991**, *54*, 51.