

Efeito Solvente sobre as Propriedades Fotofísicas do Azul de Metileno usando a Técnica de Espalhamento de Luz Ressonante (RLS).

Adriana Lima (IC)¹, Noboru Hioka (PQ)², Antônio Eduardo da Hora Machado (PQ)³, Maira R. R. Magini (PQ)¹, Lucia Codognoto (PQ)¹, Hueder P. M. de Oliveria (PQ)^{1*}

¹Universidade do Vale do Paraíba / Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Av. Shishima Hifumi, 2911, Urbanova, CEP: 12244-000, São José dos Campos – SP, Brasil, *hueder@univap.br

²Departamento de Química / Universidade Estadual de Maringá

³Instituto de Química / Universidade Federal de Uberlândia

Palavras Chave: azul de metileno, fluorescência, efeito solvente, espalhamento de luz ressonante

Introdução

O azul de metileno (AM) é um corante oxazínico solúvel em água ou em álcool. Possui rendimento quântico de formação de oxigênio singlete da ordem de 0,5 e baixo potencial de redução.¹ É um corante pouco tóxico, que absorve intensamente na região do UV-visível e mostra boa eficiência fotodinâmica na morte de células cancerígenas, podendo ser excitado por luz mono e policromática dentro da janela terapêutica.² É um corante que apresenta hidrofobicidade, com tendência a formar agregados na presença de agentes agregadores como polieletrólitos, ou em função de solventes que favorecem a formação de agregados. A formação de agregados altera a eficiência da fotossensibilização, diminuindo a quantidade de oxigênio singlete gerada na presença de um estímulo luminoso.³ A principal aplicação do AM está no ramo da TFD como agente fotossensibilizante, não apenas em Oncologia mas há a possibilidade de aplicação no tratamento da Leishmaniose e outras aplicações farmacológicas.⁴ No presente trabalho, estudou-se a influência do solvente nas propriedades fotofísicas do AM.

Resultados e Discussão

Foram utilizadas soluções contendo AM (50 µL da solução estoque de AM com concentração de $1,25 \times 10^{-2}$ mol/l) em diferentes proporções água/etanol e água/acetona, variando-as de 0 a 100% de água. O AM foi previamente recristalizado em acetona/metanol. As medidas foram feitas à temperatura de 298 K. Foi utilizada água Milli-Q no preparo das soluções e os demais solventes de grau espectroscópico.

Os espectros de excitação, emissão e RLS foram obtidos em um espectrofluorímetro Jobin-Yvon Spex FluoroMax-2. As amostras foram condicionadas em cubetas, e as medidas feitas no modo *front-face*. Estudos de RLS foram realizados a fim de verificar o processo de auto-agregação. Os espectros de fluorescência são largos, apresentando a mesma estrutura. Os dados evidenciam o decréscimo da

intensidade de fluorescência das amostras de acordo com o aumento da porcentagem de água. Isso acontece devido à presença do grupo CH₃ na estrutura do AM, que, por não interagir com a água, induz a formação de agregados à medida que cresce a proporção de água na mistura de solventes. A dependência dos valores de máximo de emissão do AM com a proporção de água nas misturas é mais evidente para a mistura água/acetona pelo fato da acetona ser um solvente não-prótico. Com relação à viscosidade, esta aumenta de acordo com o teor de água nas misturas. O aumento da viscosidade impede a rotação do grupo CH₃ na molécula de AM, resultando em aumento da intensidade de fluorescência. Para misturas de solvente com mais de 30% de água, há um intenso decréscimo nas intensidades de fluorescência, em decorrência da auto-agregação do AM em meio aquoso. Entretanto, mesmo em altas concentrações de água a emissão não desaparece por completo o que indica que, na concentração empregada, nem todas as moléculas de AM formaram agregados. É importante ressaltar que o fenômeno de auto-agregação não está apenas ligado ao solvente, mas também à concentração do substrato. Com o emprego de uma mistura de solventes orgânicos (etanol/acetona, por exemplo), o ambiente favorece a permanência dos corantes na forma monomérica, o que é manifestado por altas intensidades de excitação e emissão.

Conclusões

Os dados mostram que parâmetros físico-químicos tendem a interferir diretamente na fotofísica do AM. Estes dados servirão de apoio para estudos posteriores, com o intuito de mostrar a proporção adequada de solvente para uma melhor emissão/excitação do AM, levando em consideração o fenômeno de auto-agregação.

Agradecimentos

Agradecemos ao suporte financeiro da FAPESP (Auxílio à pesquisa nº 06/56701-3), FAPEMIG (EDT-

515/05 e CEX-652/05), CNPq (Universal). A. Lima, Antonio E. H. Machado e N. Hioka agradecem ao CNPq pelas bolsas concedidas.

¹ Redmond, R., *Photochemistry and Photobiology*, 1999.

² Tardivo, J.P.; Del Giglio A.; Paschoal, L.H.C.; Ito, A.S.; Baptista, M.S. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* 1 (4):345-346, 2004.

³ Gabrielli, D.; Belise, E.; Severino, D.; Kowalstowski, A.J.; Baptista, M.S. Workshop em terapia fotodinâmica, São Pedro, SP – Anais de Resumo, 117-118, 2003.

⁴ Machado, A.E.H. *Química Nova*, 23 (2), 2000.