

FOTOFÍSICA DO AZUL DE METILENO INDUZIDAS POR AUTO-AGREGAÇÃO CAUSADA POR MISTURAS DE SOLVENTES

Adriana Lima (IC)¹, Augusto C. Gracetto (PG)², Adriana P. Gerola (PG)², Noboru Hioka (PQ)², Juliano A. Bonacin (PQ)³, Divinomar Severino (PQ)³, Maurício S. Baptista (PQ)³, Antônio E. H. Machado (PQ)⁴, Máira R. Rodrigues (PQ)⁵, Lúcia Codognoto (PQ)⁵, Hueder P. M. de Oliveira (PQ)^{5*}

¹Universidade do Vale do Paraíba/ Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento. Av. Shishima Hifumi, 2911 – 12244-000 - São José dos Campos – SP. ²Universidade Estadual de Maringá /Departamento de Química. Av. Colombo, 5790 – Maringá – PR. ³Universidade de São Paulo/Instituto de Química. Av. Prof. Lineu Prestes, 748, São Paulo – SP. ⁴Universidade Federal de Uberlândia/Instituto de Química – Laboratório de Fotoquímica. Av. João Naves de Ávila, 2121 – CEP 38408-100, Uberlândia, MG. ⁵Universidade Camilo Castelo Branco. Rodovia Presidente Dutra, Km 138 – 12247-004 - São José dos Campos – SP. huederpaulo@yahoo.com.br

Palavras Chave: azul de metileno, luminescência, agregação

Introdução

O azul de metileno (AM) possui uma reconhecida ação antimicrobiana que pode ser incrementada pela incidência de luz com comprimento de onda correspondente à sua banda de absorção^{1,2}. É pouco tóxico e amplamente usado clinicamente em humanos para o tratamento da metahemoglobinemia. Apesar de ter carga positiva, possui uma estrutura planar com a carga deslocalizada e por isso, apresenta uma tendência de formar dímeros, trímeros ou sistemas agregados do tipo H em presença de organelas celulares ou certos solventes, como por exemplo, a água^{3,4}, o que compromete a capacidade de fotossensibilização devido a desativação de estados excitados.

Resultados e Discussão

Observou-se uma variação no máximo de absorção do monômero do AM dependendo do solvente: 667 (glicerol), 664 (água), 661 (dioxano), 658 (acetonitrila) e 656 nm (etanol). As diferenças estão relacionadas com o modo de solvatação do AM. A adição de diferentes proporções de água nos solventes resultou em um efeito de deslocamento batocrômico no pico do monômero de AM. Esses deslocamentos são de 3, 6 e 8 nm para dioxano, acetonitrila e etanol respectivamente em relação à água. Os deslocamentos devem-se à maior estabilização do orbital LUMO em relação à estabilização do orbital HOMO do AM pelo acréscimo de água nos solventes. No caso do glicerol, observa-se um pequeno deslocamento hipsocrômico de 3 nm, o que pode ser decorrente de uma solvatação mais estável do orbital HOMO. Outro fator importante é a capacidade de doar ou receber ligação de hidrogênio dos solventes.

A adição de água nos solventes orgânicos investigados (acetonitrila, etanol, glicerol e dioxano) proporciona a formação de dímeros (D) de AM. No caso do dímero de AM em água observa-se um máximo de absorção por volta de 610 nm com um pequeno deslocamento hipsocrômico nos demais solventes, conforme listado na Tabela 1.

Tabela 1. Máximos de absorção do monômero e do dímero do AM nos diferentes solventes.

Solvente	$\lambda_{\text{máx.}}$ Dímero / nm*	$\lambda_{\text{máx.}}$ Monômero / nm
Água	610	664
Etanol	614	656
Acetonitrila	614	658
Dioxano	615	661
Glicerol	612	667

* para a fração de água em que começa formar dímero nas misturas de solventes.

A fluorescência do AM aumenta com o aumento da proporção de solvente orgânico em água. Esses resultados corroboram com os apresentados para razão dímero/monômero. Além disso, observa-se uma maior intensidade de fluorescência para AM em glicerol, evidenciando uma melhor solvatação do monômero frente aos outros solventes. Assim como as intensidades de fluorescência as emissões de oxigênio singlete são maiores quando a proporção de água é menor. A diminuição da fluorescência e da formação de oxigênio singlete está relacionada diretamente com o aumento da dimerização e no segundo caso devido ao aumento da concentração de água, onde o tempo de vida é bem menor.

Conclusões

Parâmetros físico-químicos dos solventes interferem diretamente nas propriedades fotofísicas do AM, inclusive sobre a agregação do mesmo nas misturas de solventes orgânicos com água. Além disso, observa-se um favorecimento da forma monomérica do AM, manifestada pelas altas intensidades de fluorescência quanto maior o teor de solvente orgânico na água.

Agradecimentos

À FAPESP, CNPq, FAPEMIG.

¹ Tardivo, J. P.; Del Giglio A.; Paschoal, L. H. C.; Ito, A. S.; Baptista, M. S., *Photodiagn. Photodyn. Ther.* **2004**, *1*, 345.

² Peloi, L. S.; Soares, R. R. S.; Biondo, C. E. G.; Souza, V. R.; Hioka, N.; Kimura, E.; *J. Biosci.* **2008**, *33*, 231.

³ Gabrielli, D.; Belisle, E.; Severino D.; Kowaltowski, A. J.; Baptista M. S.; *Photochem. Photobiol.* **2004**, *79*, 227.

⁴ Heger, D.; Jirkovský, J.; Klán, P.; *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 6702.